N° d'ordre : 3
N° d'enregistrement au C.N.R.S :
A.O. 4251

UNIVERSITÉ de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe GRENIER

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

Contribution à l'établissement d'une classification
des solvants et des solutés en chromatographie gaz-liquide

Soutenue le 9 juillet 1970 devant la Commission d'examen :

MM. J. DESCHAMPS, Doyen ..... *Président*
J. ROBIN, Professeur à l'I.N.S.A. de Lyon .....
J. BONASTRE, Professeur .....
P. BAPSERES, Docteur ès-Sciences – Chef du Département de Chimie Organique du Centre de Recherches de la S.N.P.A. à LACQ ..... } *Examinateurs*
J. TRANCHANT, Docteur ès-Sciences – Ingénieur en Chef des Etudes et Techniques de l'Armement .....

– 1970 –

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547320_0006

N° d'ordre : 3
N° d'enregistrement au C.N.R.S :
A.O. 4251

UNIVERSITÉ de BORDEAUX

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE PAU

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Philippe GRENIER

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

Contribution à l'établissement d'une classification
des solvants et des solutés en chromatographie gaz-liquide

Soutenue le 9 juillet 1970 devant la Commission d'examen :

MM. J. DESCHAMPS, Doyen ..... *Président*
J. ROBIN, Professeur à l'I.N.S.A. de Lyon .....
J. BONASTRE, Professeur .....
P. BAPSERES, Docteur ès-Sciences – Chef du Département de Chimie Organique du Centre de Recherches de la S.N.P.A. à LACQ ..... *Examinateurs*
J. TRANCHANT, Docteur ès-Sciences – Ingénieur en Chef des Etudes et Techniques de l'Armement .....

– 1970 –

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES DE PAU

Doyen : Monsieur DESCHAMPS

Professeurs :

M.	LAURENT.....	Chimie
M.	LAFARGUE.....	Physique
M.	DESCHAMPS.....	Chimie
Mme	LAURENT.....	Mathématiques
M.	MAYER.....	Physique
M.	BONASTRE.....	Chimie
M.	GROMB.....	Chimie

Maîtres de Conférences :

M.	LACAZE.....	Mécanique
M.	DUPUY.....	Physique
M.	BABIN.....	Physique
M.	METRAS.....	Chimie
M.	MATTENET.....	Mathématiques
Mme	POQUET.....	Chimie
M.	MARTINEZ.....	Physique
M.	GENET.....	Mathématiques
M.	PUPION.....	Mathématiques

UNIVERSITE DE
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES DE PAU

Doyen : Monsieur DESCHAMPS

Professeurs :

M.	LAURENT.....	Chimie
M.	LAFARGUE.....	Physique
M.	DESCHAMPS.....	Chimie
Mme	LAURENT.....	Mathématiques
M.	MAYER.....	Physique
M.	BONASTRE.....	Chimie
M.	GROMB.....	Chimie

Maîtres de Conférences :

M.	LACAZE.....	Mécanique
M.	DUPUY.....	Physique
M.	BABIN.....	Physique
M.	METRAS.....	Chimie
M.	MATTENET.....	Mathématiques
Mme	POQUET.....	Chimie
M.	MARTINEZ.....	Physique
M.	GENET.....	Mathématiques
M.	PUPION.....	Mathématiques

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au sein du groupe de Chimie Analytique du Laboratoire de Chimie Structurale de la Faculté des Sciences de Pau. Ils ont été dirigés par Monsieur le Professeur BONASTRE.

Je suis heureux de lui témoigner ma profonde gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que pour l'aide et les conseils qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

Monsieur le Doyen DESCHAMPS m'a fait l'honneur de bien vouloir accepter la présidence de mon jury. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de mes remerciements.

Je prie Monsieur ROBIN, Directeur de l'I.N.S.A. de Lyon de trouver ici l'expression de ma gratitude pour l'attention qu'il a porté aux travaux de chromatographie, réalisés au laboratoire ainsi que pour sa participation au jury de ma thèse.

Je tiens également à remercier très vivement Monsieur BAPSERES Chef du Département de Chimie Organique de la S.N.P.A., d'avoir bien voulu s'intéresser à mon travail ainsi que pour l'aide matérielle dont j'ai pu bénéficier par son intermédiaire. Je lui suis également reconnaissant de sa présence à mon jury.

Je remercie Monsieur TRANCHANT, Ingénieur en Chef des Etudes et Techniques de l'Armement, d'avoir bien voulu juger ce travail et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

En m'acceptant comme ingénieur thésard, la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine m'a libéré de tous soucis matériels. Je tiens à lui en exprimer ma profonde reconnaissance.

Je ne saurais oublier de remercier Monsieur VILLE, Directeur Adjoint de la division des Recherches de la S.N.P.A. de l'aide bienveillante qu'il m'a accordée.

Ce travail a été réalisé dans le cadre de la R.C.P. n° 175 et est le fruit d'un travail d'équipe. Je tiens ainsi à remercier Monsieur CAZENAVE qui, dans le cadre de sa thèse de troisième cycle, a pu mieux nous faire connaître les effets des adsorptions secondaires, ainsi que Mademoiselle NADAU qui pour un D.E.S. a eu la lourde charge des investigations thermodynamiques.

Je tiens enfin à remercier tous mes camarades du laboratoire, chercheurs et techniciens, pour leur amicale sympathie et leur esprit d'équipe. Mademoiselle ALCOZ et Madame NAVARRO ont eu le pénible travail de dactylographier ce texte, tandis que Monsieur TROUILH en a réalisé le tirage. Qu'ils trouvent ici le témoignage de mes remerciements.

SOMMAIRE DU TOME I

Introduction..... 1

Notes sur la nomenclature utilisée..... 3

PREMIERE PARTIE

A - Notions fondamentales..... 7

B - Caractérisation d'un pic chromatographique..... 11

I - Les valeurs de rétention absolues..... 11
II - Les valeurs de rétention relatives..... 12

C - Thermodynamique de la C.G.L.

I - Coefficient d'activité et grandeurs d'excès..... 16
II - Les grandeurs d'excès..... 18
III - Connaissance des grandeurs d'excès par la C.G.L.... 19

SECONDE PARTIE

Chapitre I - La notion de polarité en C.G.L..... 25

A - Définition de la polarité..... 27

B - La recherche d'une échelle de polarité - Revue Bibliographique..... 27

Chapitre II - Etablissement d'une première classification des solvants et des solutés

A - Définitions..... 31

I - Polarité d'un solvant chromatographique..... 31
II - Le paramètre k..... 33
III - Le paramètre k°..... 34
IV - Relation entre P, k et k°..... 35

V - Polarité et Indices de rétention..... 36
VI - L'indice de rétention dans le cas idéal..... 36
VII - Fonction Γ_X..... 37

B - Relation expérimentale entre Γ *et P*..... 39

- *Définition de P'*
- *Définition de a*

C - Relation entre I et k..... 44

- $I = \frac{A}{k} + B$

D - Vérification et discussion de la loi précédente..... 45

- *Utilisation pratique*..... 47
- *Conclusions*..... 48

E - Indices de rétention et efficacité des colonnes..... 49

Exemple de calcul de k et P..... 55

Exemple de calcul de Γ..... 56

Chapitre III - Seconde méthode de caractérisation des solvants et des solutés

A - Définitions..... 57

I - Valeur de Γ_{apol}..... 58
- *Valeur de* Γ_{pol}..... 58

II - Définition d'un nouveau paramètre de polarité d'un solvant..... 59

B - Relation entre Γ_{pol} *et* P^*..... 61

C - Relation entre I, k et P^*..... 63

D - Relations entre α^*, β, *A et B*..... 64

E - Application Analytique..... 67

F - Domaine de validité et Discussion des résultats..... 70

G - Comparaison de P^* *et des caractères apolaires donneur d'électrons et accepteur d'électrons d'un solvant*..... 73

Exemple de calcul de P^*..... 77

Principales formules et correspondance..... 78

Chapitre IV - Polarité et adsorptions secondaires..... 79

A - L'adsorption sur support..... 80

B - L'adsorption sur le film gaz-liquide..... 83

*- Influence sur les paramètres k et P**..... 85
- Influence sur les indices de rétention..... 88

Chapitre V - Propositions pour une nouvelle échelle d'indices de rétention..... 91

I - Définition d'une nouvelle échelle d'indices de rétention 92

II - Relations entre les deux échelles..... 94

III - Exemple d'utilisation..... 95

IV - Conclusions..... 95

Exemple de calcul..... 97

TROISIEME PARTIE - LES COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES COMPOSITES

Chapitre I

A - Revue bibliographique..... 104

B - Théorie dans le cas de l'additivité des volumes de rétention..... 107

1°) Volume de rétention absolu..... 108
2°) Coefficient d'activité apparent..... 109
3°) Volume de rétention spécifique..... 109
4°) Coefficient d'activité relatif..... 110
5°) Fonction Γ..... 112
6°) Volume de rétention relatif..... 112

C - Cas de la non-additivité des volumes de rétention..... 113

Chapitre II - Etude expérimentale du système squalane-Carbowax 4000

I - Conditions expérimentales..... 115

II - Discussion des résultats..... 116

Exemple de calcul..... 123

QUATRIEME PARTIE - UTILISATION DES RESULTATS DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE A LA PREVISION DES RESULTATS DE LA C.G.L.

A - Les solutions régulières et athermales..... 128

I - Les solutions régulières..... 129
II - Les solutions athermales..... 131

B - Application aux solutions athermales de la C.G.L...... 136

I - Calcul des coefficients d'activité absolus..... 136
II - Calcul des coefficients d'activité relatifs..... 136

C - Conclusions..... 140

CINQUIEME PARTIE - CONDITIONS EXPERIMENTALES

I - Appareillage utilisé..... 143
II - Les solutés..... 143
III - Les supports..... 144
IV - Les colonnes chromatographiques..... 148

CONCLUSIONS GENERALES..... 153

BIBLIOGRAPHIE..... 155

INDEX DES NOMS D'AUTEURS..... 161

NOMENCLATURE..... 167

Découverte de l'année 1952, la chromatographie en phase gazeuse a connu depuis un développement si considérable que sa place est aujourd'hui en tête des méthodes d'analyses organiques.

Une telle croissance a été rendue possible par une amélioration constante de l'appareillage, par la création de nouvelles techniques expérimentales, par la mise au point de nouveaux matériaux de supports et de solvants. Dresser un catalogue des possibilités actuelles de la chromatographie en phase gazeuse serait équivalent à écrire l'histoire de la chimie organique de la dernière décade. Il suffit de constater que parmi toutes les méthodes d'analyses, elle est la seule à pouvoir, sans manipulations accessoires, détecter des produits dont la concentration peut aller de 100% à quelques parties par milliard. C'est dire qu'elle est utilisée dans toutes les branches de la chimie organique, biologique, nucléaire, tant au laboratoire qu'en usine. Son utilisation ne se restreint d'ailleurs pas à l'analyse quantitative et qualitative, on sait qu'elle permet d'obtenir des composés dans un état de pureté jusqu'ici inégalée en chimie organique et qu'elle peut être utilisée comme organe de contrôle et de commande d'une unité de production.

Ce développement n'a pas été sans entraîner une certaine confusion devant la prolifération quelquefois excessive des méthodes, des produits, des appareillages. Notons par exemple que le catalogue de l'Applied Science Laboratories comporte plus de 300 solvants chromatographiques.

Confusion d'autant plus vive que cette croissance n'a été qu'assez peu canalisée par des études théoriques.

En fait, la chromatographie en phase gazeuse ne semble pas avoir conquis au sein de la recherche la place qu'elle mérite. S'étant développée dans un cadre trop étroit, ayant trop fait appel à l'empirisme, à l'astuce, coupée des autres techniques par un vocabulaire particulier, la chromatographie risque de rester limitée au rôle d'un outil alors qu'elle nous semble devoir permettre des investigations fines et relativement aisées dans le domaine si mal connu des solutions et dans de nombreuses autres études physico-chimiques.

Le but de ce travail est d'établir une classification des solvants chromatographiques, permettant une prévision suffisamment exacte des résultats à attendre d'une colonne chromatographique. Par ailleurs, nous souhaiterions pouvoir montrer l'utilité de la chromatographie gaz-liquide dans les études thermodynamiques et plus généralement dans toutes les investigations sur les liaisons soluté-solvant.

NOTES SUR LA NOMENCLATURE UTILISEE

Dans notre exposé nous utiliserons généralement la nomenclature française définie par la norme AFNOR NF - 01 - 004 de 1968. Nous ferons toutefois les exceptions suivantes.

Selon la norme française, le nom de la technique est CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE. Ce terme, à notre avis, ne peut qu'induire en erreur sur le principe même de la méthode; de plus il ne permet pas de distinguer les séparations par adsorption sur un solide (charbon de bois, alumine, porapak, ...), des séparations par solubilisation dans un solvant. Aussi utiliserons-nous les termes américains de CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE (C.G.L.) pour un solvant, et de CHROMATOGRAPHIE GAZ-SOLIDE (C.G.S.) pour un adsorbant. Nous réservons le terme français comme nom général regroupant les deux techniques.

Le solvant chromatographique a reçu de nombreuses appellations: phase stationnaire, phase fixe ..., termes qui nous semblent mal adaptés car reflétant une caractéristique physique et non la raison d'être du composé. Le terme américain de phase liquide est plus heureux. Nous ne voyons toutefois pas l'utilité de la création de ces locutions alors que le terme de SOLVANT est tout à fait approprié.

Afin de ne pas alourdir notre texte, nous nous sommes efforcés de n'utiliser qu'un nombre aussi réduit que possible de notations. En particulier pour désigner les volumes de rétention nous nous servirons uniquement des termes $(V_R^o)'$ et V_g, même lorsqu'il est possible d'utiliser des quantités plus tributaires des conditions expérimentales telles que V_R' ou même d_R'. Afin de pouvoir discerner ces cas, nous renvoyons le lecteur aux définitions de termes que nous avons placées en annexe.

première partie

le phénomène chromatographique

A. NOTIONS FONDAMENTALES

Il n'est pas dans notre but de refaire ici la théorie élémentaire de la chromatographie gaz-liquide que l'on trouvera abondamment décrite dans de nombreux ouvrages (1)(2)(3) et plus simplement dans l'ouvrage français de TRANCHANT dont il existe deux éditions (4). Nous souhaitons plus exactement analyser les divers facteurs entrant en jeu en insistant plus particulièrement sur certains points peu connus et délaissés par la théorie classique.

La séparation de solutés par C.G.L. s'effectue dans une COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE. Dans le type classique dit à remplissage, elle est constituée :

1°) d'un tube qui peut être de nature diverse (métal, verre, téflon) de longueur allant de quelques dizaines de centimètres à plusieurs mètres et dont le diamètre est de quelques millimètres pour les colonnes analytiques.

2°) d'un "remplissage" de ce tube constitué par un SUPPORT souhaité aussi inerte que possible, imprégné du SOLVANT CHROMATOGRAPHIQUE dans un pourcentage n'excédant pas 30 à 40.

En état de fonctionnement, la colonne est portée à une température fixée par les exigences de l'analyse. Elle est balayée par un GAZ dit VECTEUR à un débit et sous une pression fixés. Ces facteurs peuvent varier au cours de l'analyse selon des lois connues linéaires ou non (Programmation de température, Programmation de Flux).

Le soluté est introduit en tête de la colonne et se répartit, selon la théorie commune à toutes les techniques de partage, entre la phase gazeuse et le solvant. On définit ainsi un coefficient de partage K par :

$$K = \frac{\text{Poids de soluté par unité de volume de solvant}}{\text{Poids de soluté par unité de volume de gaz vecteur}}$$

Les vapeurs de soluté présentes dans le gaz vecteur circulent à la même vitesse que celui-ci. Le soluté est donc entrainé continuellement vers des zones où le solvant ne renferme pas de soluté. A l'arrière, par contre, arrive un gaz vecteur pur qui provoque la désolubilisation du soluté. Ainsi très rapidement, le soluté se répartit théoriquement dans une courte zone de la colonne chromatographique avec une concentration qui suit approximativement une loi de GAUSS. Cette courbe a reçu le nom de PIC CHROMATOGRAPHIQUE.

Le soluté traverse ainsi la colonne à une vitesse liée au facteur K, c'est-à-dire d'autant plus lentement que sa solubilisation est mieux assurée. On peut encore dire que le volume de gaz vecteur nécessaire pour faire parcourir toute la longueur de la colonne à un soluté est d'autant plus grand que celui-ci est davantage retenu par le solvant. Cette quantité est connue sous le nom de VOLUME DE RETENTION. La théorie montre que sa valeur est égale à :

$$(V_R^\circ)' = K\, V_f$$

V_f étant le volume de solvant que renferme la colonne.

Soit encore en faisant intervenir les valeurs thermodynamiques:

$$(V_R^\circ)' = \frac{R\, T_c}{\gamma^\circ\, p^\circ}\, n_f$$

où n_f, nombre de molécules de solvant dans la colonne, est égal au rapport du poids du solvant m_f à sa masse moléculaire M_f.

Le volume de rétention est lié à la température T_c de la colonne, à n_f, à la pression de vapeur $p°$ du soluté ainsi qu'à son coefficient d'activité $\gamma°$. La concentration du soluté pouvant être considérée comme très faible, on admet que $\gamma°$ est le coefficient d'activité à dilution infinie.

La C.G.L. permet ainsi d'atteindre effectivement le coefficient d'activité à dilution infinie, valeur qui ne peut être connue que par extrapolation par les techniques thermodynamiques classiques.

Le processus que nous venons de décrire peut être qualifié d'idéal. Il ne tient compte que du phénomène de solubilisation. Le gaz vecteur est considéré comme un véhiculeur sans aucune possibilité de former des liaisons physico-chimiques avec le soluté ou le solvant.

Le soluté vapeur est idéal.

Le support n'intervient pas. Considéré comme totalement inerte, son influence est nulle et son rôle se restreint à rendre la colonne perméable au gaz vecteur. (Dans une seconde théorie dite cinétique son rôle est uniquement étudié du point de vue de la sélectivité qui ne tient compte que des caractéristiques physiques : diamètre des grains, sinuosité des chemins du gaz vecteur due au remplissage).

En fait, actuellement, on ne dispose pas d'un support absolument inerte. Les supports les plus communs de type silicieux renferment des groupements Si-O-Si et Si-OH qui peuvent former des liaisons hydrogène avec le soluté. Les supports constitués de tétrafluoroéthylène (Fluoropak, Téflon) ne permettent de constituer que des colonnes de faible efficacité et semblent provoquer des anomalies dans la rétention des hydrocarbures (8). De très nombreux types de supports, divers traitements sont proposés mais il semble que toute réduction du nombre de sites d'adsorption d'un support se traduit par une baisse de l'efficacité (99).

A la solubilisation peut ainsi se superposer une adsorption sur le support qui dans certains cas peut devenir prépondérante. La courbe d'élution présente un front raide et une descente lente, connue sous le nom de traînée du pic.

Une autre adsorption, dite sur film gaz-liquide a été observée par FUKUDA (9) en 1959, analysée mathématiquement par MARTIN (10)(11) en 1961 puis partiellement étudiée par MARTIRE, PECSOK et PURNELL (12 à 16). Notons également sur ce sujet la thèse que CAZENAVE (8) réalisa récemment à la Faculté des Sciences de PAU et dont les principaux résultats ont été résumés dans deux publications (17)(18).

Ce phénomène apparaît chaque fois que le soluté est mal solubilisé par le solvant. La température de la colonne étant généralement inférieure au point d'ébullition du soluté sous la pression interne existante, il peut se déposer du soluté liquide sur le solvant. Ainsi se crée une phase intermédiaire, appelée interface gaz-liquide, obéissant aux lois des films monomoléculaires étudiés par GIBBS. Ce type d'adsorption est caractérisé par une courbe d'élution à montée lente (front diffus) et descente rapide.

Au total, le volume de rétention d'un soluté peut être dû à l'addition des trois phénomènes envisagés :

$$(V_R^\circ)'^{*} = (V_R^\circ)' + (V_R^\circ)'_L + (V_R^\circ)'_S$$

où $(V_R^\circ)'^{*}$ est le volume de rétention expérimental

$(V_R^\circ)'_L$ est la partie du volume de rétention due à l'adsorption sur le film liquide de surface

$(V_R^\circ)'_S$ est la partie du volume de rétentinn due à l'adsorption sur le support

Avant toute mesure thermodynamique tendant à atteindre γ°, il faut s'assurer de l'absence des termes d'adsorption. De plus, il convient de s'assurer que l'on est bien en chromatographie gaz-liquide, c'est-à-dire que le solvant soit liquide à la température d'utilisation. En dessous du point de cristallisation du solvant on opère en chromatographie gaz-solide. On observe en ce point une discontinuité de toutes les lois chromatographiques.

B. CARACTERISATION D'UN PIC CHROMATOGRAPHIQUE

I - LES VALEURS DE RETENTION ABSOLUES

La courbe d'élution, convertie d'une manière plus ou moins fidèle en un signal électrique par un système de détection, est reproduite par un enregistreur potentiométrique qui fournit la courbe : concentration de soluté dans le gaz vecteur en fonction du temps. Un tel enregistrement appelé CHROMATOGRAMME, permet de déterminer le temps écoulé depuis l'injection jusqu'au sommet du pic. Cette grandeur est nommée TEMPS de RETENTION. Sa connaissance permet de remonter au volume de rétention $(V_R^\circ)'$ à condition de pouvoir déterminer exactement :

- le volume mort de l'appareil
- le débit du gaz vecteur
- les pressions d'entrée et de sortie du gaz vecteur

De plus, il est évident que la valeur ainsi calculée n'a de sens que si l'on est assuré de la valeur exacte de la température de la colonne chromatographique.

$(V_R^\circ)'$ est lié à la colonne chromatographique utilisée puisqu'étant proportionnel au nombre de molécules de solvant, n_f, qu'elle contient. Afin de rendre les résultats plus aisément comparables entre différentes déterminations, on a créé le VOLUME DE RETENTION SPECIFIQUE V_g :

$$V_g = \frac{273,15}{m_f \, T_c} \, (V_R^\circ)'$$

La détermination de V_g nécessite donc la connaissance très exacte de m_f. Les solvants chromatographiques ne possédant pas une tension de vapeur nulle, la valeur initiale de m_f est bien vite erronée par suite des entraînements par le gaz vecteur. On a également souvent remarqué une transformation chimique des solvants au cours du temps.

Il apparaît ainsi que les déterminations des volumes de rétention absolus se heurtent à de nombreuses difficultés expérimentales. De plus, la lourdeur des calculs à effectuer font que pratiquement ces valeurs ne sont utilisées que dans des études thermodynamiques de déterminations des coefficients d'activité.

II - LES VALEURS DE RETENTION RELATIVES

La recherche de moyens simples et sûrs de caractérisation des pics chromatographiques a conduit à la création des VALEURS de RETENTION RELATIVES. Divers systèmes ont été proposés. Ils peuvent se classer en deux catégories selon que l'on utilise un ou plusieurs composés de référence.

Le système le plus simple consiste à calculer le rapport du volume de rétention du composé étudié à celui d'un soluté de référence. La valeur relative α a donc pour expression :

$$\alpha = \frac{(V_R^\circ)'_x}{(V_R^\circ)'_{ref}} = \frac{(\gamma^\circ\ p^\circ)_{ref}}{(\gamma^\circ\ p^\circ)_x}$$

On voit qu'elle est libérée de la quantité de solvant m_f.

Etant donné la présence du rapport des pressions de vapeur, la température a beaucoup moins d'influence sur les valeurs relatives que sur les valeurs absolues. La reproductibilité observée est ainsi bien meilleure.

Il faut également noter le point pratique très important suivant: les valeurs relatives sont indépendantes des valeurs de rétention choisies, qui peuvent être les V_g, $(V_R^\circ)'$, les temps de rétention et plus généralement les distances de rétention réduites, valeurs directement déterminées sur l'enregistrement.

La non universalité de la méthode résulte de la difficulté de l'accord sur le choix des solutés de références. Des listes ont été proposées en particulier par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (21 et 4 page 119). Malheureusement, ces recommandations sont peu suivies et les comparaisons entre auteurs sont de ce fait souvent malaisées sinon impossibles.

Dans le même cadre, on peut citer la méthode d'EVANS et SMITH (22) qui ont proposé une valeur relative au n-nonane, le facteur $R_{x(9)}$.

Les Indices de Rétention de KOVATS

La méthode que KOVATS proposa en 1958 (23)(24) tend actuellement à devenir d'un usage courant sinon universel. Elle consiste à

comparer la valeur de rétention d'un soluté x à celles de deux alcanes normaux possédant Z et z atomes de carbone. Elle se traduit par la définition d'un indice I_x connu par la relation :

$$I_x = 100\,(z - Z)\,\frac{\log(V_R^\circ)'_x - \log(V_R^\circ)'_Z}{\log(V_R^\circ)'_z - \log(V_R^\circ)'_Z} + 100\,Z \qquad \text{(VII)}$$

La valeur de l'indice apparaît ainsi être égale à cent fois le nombre d'atomes de carbone d'un alcane normal hypothétique possédant la même valeur de rétention que le soluté x. Du fait de la définition même, l'indice d'un alcane normal n'est autre que 100 z.

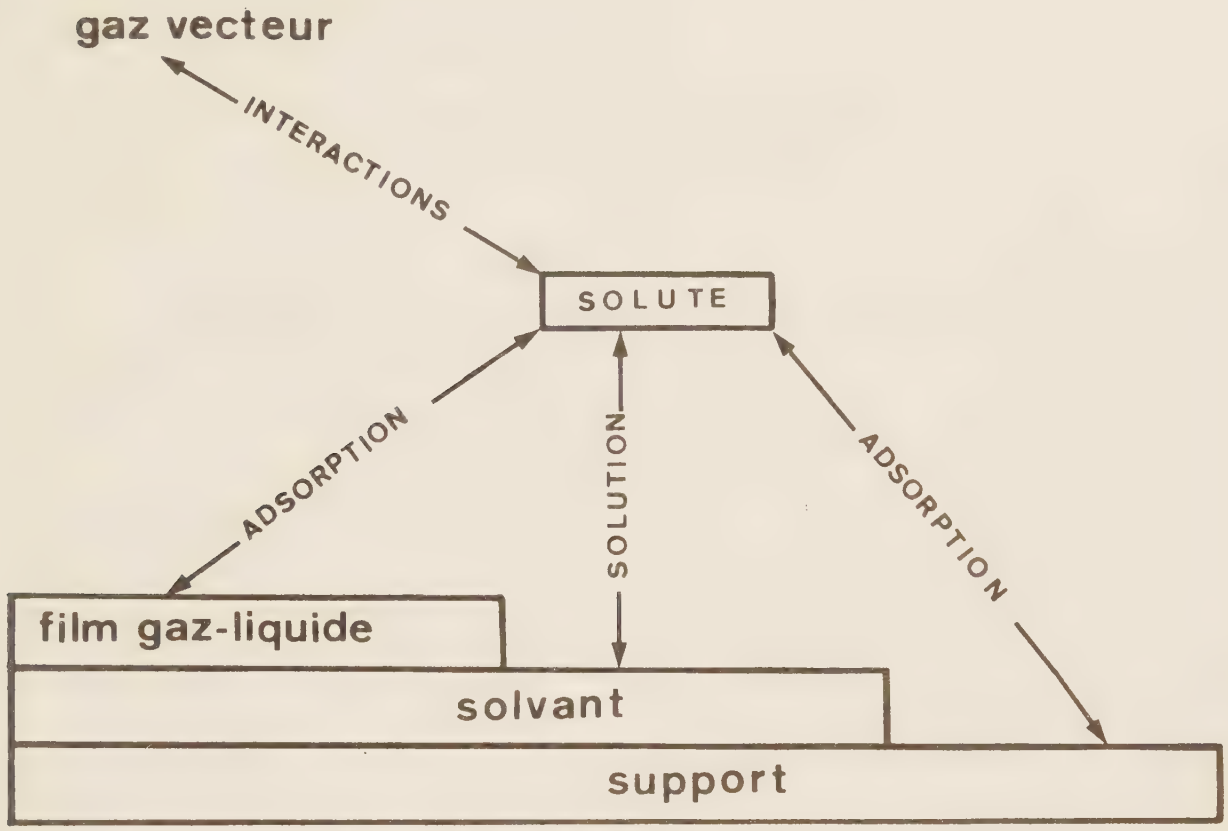
Pour de nombreux solvants chromatographiques, on observe une bonne linéarité de la loi liant $\log (V_R^\circ)'$ à z. La méthode n'est donc qu'assez peu touchée par le choix de Z et z. Elle permet ainsi d'assez bonnes inter ou extrapolations. L'utilisateur peut dans ces conditions toujours trouver deux alcanes de référence compatibles avec son analyse.

Outre les avantages attachés aux méthodes précédentes, les indices de rétention permettent un choix plus souple et moins conséquent des composés de référence.

Quelques défauts sont toutefois attachés à cette échelle. Ils sont principalement dus à l'apolarité des alcanes normaux. D'autres séries de référence ont été proposées,en particulier les alcools normaux par MAUME (25) en France. Nous analyserons plus précisément cette question dans le cinquième chapitre de cette partie.

---

les phénomènes rencontrés en c.g.l.



1 - SOLUBILISATION

Composés intéressés : tous, à titres divers

Facteurs principaux :
- Pression de vapeur des solutés
- Forces des liaisons soluté-solvant
- Forces des liaisons soluté-gaz vecteur (à un titre moindre)
- Forcés des liaisons soluté-soluté en phase gazeuse (fugacité)

2 - ADSORPTION SUR LE SUPPORT

Composés intéressés : Solutés renfermant des O ou H actifs

Facteurs principaux :
- Présence de sites $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H$ ou $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$ sur le support
- Surface du support
- Faible "polarité" du solvant
- Pourcentage d'imprégnation

3 - ADSORPTION SUR LE FILM GAZ-LIQUIDE

Composés intéressés : Tous les solutés dont la "polarité" est différente de celle du solvant.

Facteurs principaux :
- Surface d'échange entre les phases liquide et gazeuse (Pourcentage d'imprégnation)

C. THERMODYNAMIQUE DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

I - COEFFICIENT D'ACTIVITE ET GRANDEURS D'EXCES (26)(121)

Ainsi que l'illustre la figure ci-dessous, la définition du coefficient d'activité dépend du choix du système de référence.

En effet, on peut prendre comme système de référence soit la solution diluée idéale, soit le liquide pur. En chromatographie gaz-liquide on utilise la seconde convention. Ce système est dit symétrique car le coefficient d'activité d'un constituant est égal à 1 lorsque la solution ne renferme que ce composé.

Il en résulte que le coefficient d'activité est simplement défini par le rapport de la pression de vapeur du constituant en solution, p, sur celle qu'il possède à l'état pur dans les mêmes conditions de pression et de température, p°.

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^\circ}$$

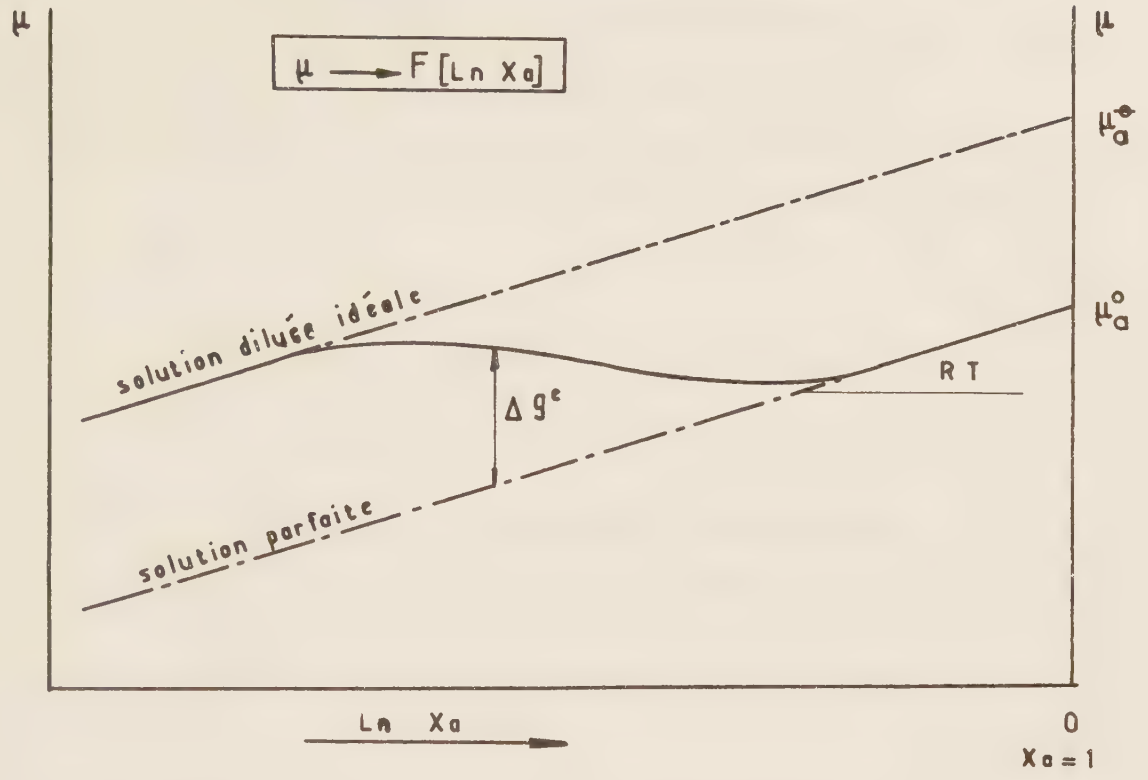
$$\gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^\circ}$$

Pour les solutions parfaites obéissant à la loi de RAOULT, on a toujours, selon ces définitions, $\gamma = 1$. Aussi peut-on encore considérer que la solution de référence est la solution parfaite.

Le potentiel chimique d'un constituant, i, d'une solution réelle est simplement donné par :

$$\mu_i = \mu^\circ_{i(T,P)} + RT \, \mathrm{Ln} \, \gamma_i \, x_i$$

LES SYSTEMES DE REFERENCE POUR LES SOLUTIONS



μ° potentiel chimique du composé pur

Pour une solution parfaite : $\mu_a^p = \mu_a^{\circ} + RT \ln X_a$

Pour une solution réelle : $\mu_a^r = \mu_a^p + \Delta g^e$

$\Delta g_a^e = RT \ln \gamma_a$

Pour une solution diluée idéale : $\mu_a^d = \mu_a^{*} + RT \ln X_a$

Pour une solution réelle : $\mu_a^r = \mu_a^d + \Delta g_a^{e*}$

$\Delta g_a^{e*} = RT \ln \gamma_a^{*}$

où $\mu^{\circ}_{i(T,P)}$ est le potentiel chimique du constituant pur.

Ce système a l'avantage de la simplicité. De plus, il permet de donner un sens physique rigoureux à la notion de coefficient d'activité. Ceux-ci mesurent alors directement les écarts à la perfection de la solution réelle.

II - LES GRANDEURS D'EXCES

Une grandeur thermodynamique d'excès (indice e) représente la différence entre la grandeur de mélange relative aux solutions réelles (indice m) et la grandeur correspondante dans la solution parfaite (indice m^*).

Ainsi l'enthalpie libre d'excès, pour une mole de mélange, est définie par :

$$g^e = g_m - g_m^* = RT\ (x_1\ \mathrm{Ln}\ \gamma_1 + x_2\ \mathrm{Ln}\ \gamma_2)$$

où x est la fraction molaire du constituant.

Soit en passant à la variation d'enthalpie libre d'excès pour une mole de soluté :

$$\Delta g_i^e = RT\ \mathrm{Ln}\ \gamma_i$$

Selon la relation de GIBBS, on peut introduire la chaleur d'excès et l'entropie d'excès par :

$$\Delta g_i^e = RT\ \mathrm{Ln}\ \gamma_i = \Delta h_i^e - T\ \Delta s_i^e$$

Du fait que le mélange de deux composés formant une solution parfaite se fait sans effets thermiques, on a :

$$\Delta h_i^e = \Delta h_m$$

Par contre, il existe une entropie de mélange des solutions parfaites, aussi :

$$\Delta s_i^e = \Delta s_m - \Delta s_m^*$$

III - CONNAISSANCE DES GRANDEURS D'EXCES PAR LA C.G.L.

a. A partir des coefficients d'activité

L'enthalpie libre molaire partielle d'excès est connue par :

$$\Delta g_i^e = RT \text{ Ln } \gamma_i^\circ$$

L'enthalpie d'excès est déterminée à partir des pentes des courbes liant $\text{Ln } \gamma_i^\circ$ à T ou $\text{Ln } \gamma_i^\circ$ à $\frac{1}{T}$. En effet :

$$\text{Ln } \gamma_i^\circ = \frac{\Delta h_i^e}{RT} - \frac{\Delta s_i^e}{R}$$

Soit, en différenciant par rapport à T :

$$\frac{\partial \text{ Ln } \gamma_i^\circ}{\partial T} = \frac{-\Delta h_i^e}{RT^2}$$

ou en différenciant par rapport à T^{-1} :

$$\frac{\partial \text{ Ln } \gamma_i^\circ}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta h_i^e}{R}$$

b. A partir des V_g (95)

Etant donné que :

$$V_g = \frac{273\ R}{\gamma_i^\circ M_f P_i^\circ}$$

On voit qu'en passant aux logarithmes et en différenciant par rapport à $\frac{1}{T}$:

$$\frac{\partial \text{ Ln } V_g}{\partial (1/T)} = \frac{- \text{ Ln } \gamma_i^\circ}{\partial (1/T)} - \frac{\text{Ln } p_i^\circ}{\partial(1/T)}$$

Or nous savons que :

$$\frac{\partial \text{ Ln } \gamma_i^\circ}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta h_i^e}{R}$$

et que, selon la loi de CLAPEYRON :

$$\frac{\partial \text{ Ln } p_i^\circ}{\partial (1/T)} = \frac{-\Delta h_i^v}{R}$$

où Δh^v est la chaleur de vaporisation du soluté pur.

D'où :

$$\frac{\partial \text{ Ln } V_g}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta h_i^v - \Delta h_i^e}{R}$$

Expérimentalement, on peut très souvent admettre que les courbes $\log V_g \rightarrow F(1/T)$ sont des droites de pente D. Il s'en suit que :

$$\Delta h^e = \Delta h^v - 2{,}3 \text{ R D}$$

avec R = 1,987 cal.mole.degré

D'autres relations peuvent être calculées en partant non plus des volumes de rétention spécifiques V_g, mais des autres valeurs de rétention telles que K ou $(V_R^\circ)'$.

Les déterminations de grandeurs d'excès par C.G.L. apparaissent ainsi possibles. Leurs calculs se heurtent toutefois actuellement à de nombreuses difficultés expérimentales dues à l'appareillage.

Les grandeurs d'excès sont faibles. Par exemple, les enthalpies de mélange ne sont guère supérieures à 1 kcal/mole. Il en résulte que la température et le débit du gaz vecteur doivent être connus avec une grande précision. Leur stabilité dans le temps doit également être parfaite. Les appareils commerciaux, étudiés en vue de l'analyse, sont loin de posséder les performances souhaitées.

---

seconde partie

la polarité en chromatographie gaz-liquide

I_ LA NOTION DE POLARITE EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

II_ ETABLISSEMENT D'UNE PREMIERE CLASSIFICATION

III_ EXTENSION DE LA METHODE PRECEDENTE

IV_ POLARITE ET ADSORPTIONS SECONDAIRES

V_ INDICES DE RETENTION ET ADSORPTIONS

- I -

LA NOTION DE POLARITE EN CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

L'équation fondamentale de la C.G.L. que nous avons déjà rencontrée :

$$(V_R^\circ)' = \frac{R\, T_c\, m_f}{\gamma^\circ\, p^\circ\, M_f}$$

montre que sous des conditions expérimentales déterminées, le volume de rétention d'un soluté est lié :

- à la tension de vapeur p° du soluté
- à son coefficient d'activité γ°

On sait que le coefficient d'activité est une mesure des liaisons intermoléculaires s'établissant entre le soluté et le solvant. Si les solutés et le solvant sont de nature identique, $\gamma = 1$ et l'élution n'est alors gouvernée que par les tensions de vapeur. Pratiquement, ceci ne peut se rencontrer que pour des solutions d'un composé dans lui-même. Nous désignerons par idéal ce cas hypothétique.

Si γ est inférieur à un, la tension de vapeur du soluté en solution est plus petite que celle du soluté pur. Les forces intermoléculaires entre soluté et solvant sont donc supérieures à celles s'exerçant au sein du soluté pur. Le volume de rétention est supérieur à celui calculé dans le cas idéal.

Par contre, lorsque γ est plus grand que un, les forces intermoléculaires en solution sont inférieures à celles régnant dans le soluté pur. La tension de vapeur apparente du soluté est alors supérieure à celle du soluté pur.

On sait que la théorie classique des liaisons intermoléculaires de VAN der WAALS distingue trois effets :

- L'effet d'orientation de KEESOM intéresse les molécules à moments dipolaires permanents.

- L'effet d'induction de DEBYE fait intervenir le moment dipolaire induit d'une molécule voisine d'une molécule possédant un moment dipolaire permanent.

- Les forces de dispersion de LONDON, applicables aux molécules apolaires et dues à leurs polarisabilités.

Dans le cas des solutions, à ces effets électriques doivent être incorporés des phénomènes physico-chimiques pouvant modifier la structure liquide des composés en présence.

Les molécules de soluté possédant des atomes actifs peuvent former avec certains solvants des liaisons hydrogène. Toutefois, ces liaisont ne peuvent se former qu'après rupture de liaisons de même type existant dans le soluté pur. Aussi, selon la force relative des nouvelles liaisons, ce phénomène peut conduire à des coefficients d'activité soit inférieur à un (cas de la création de liaisons de force supérieure), soit plus généralement supérieurs à un. Le comportement chromatographique des alcools est une illustration de ce phénomène.

Par ailleurs, l'introduction de molécules de soluté dans le solvant peut également modifier la structure de celui-ci, par rupture de liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires. Ce dernier cas semble devoir se rencontrer pour des solvants chromatographiques du type des polyéthylène glycols.

A. DEFINITION DE LA POLARITE

Nous avons vu que selon le schéma des forces de VAN der WAALS un composé est d'autant plus capable de former des liaisons intermoléculaires que son assymétrie électrique est grande. Aussi désigne-t-on par composés polaires les corps possédant d'une manière permanente ou occasionnelle un moment dipolaire. Par contre, les solutés ne pouvant former que des liaisons du type de LONDON sont dits apolaires.

De la même manière qu'il faut différencier les notions de potentiel (valeur absolue n'ayant aucune signification) et de différence de potentiel, il convient de noter que la notion de polarité ne peut être utilisée que dans sa forme comparative. Il est donc nécessaire de choisir une origine plus ou moins arbitraire de l'échelle de polarité.

De même le coefficient d'activité d'un soluté n'est pas lié à sa polarité ou à celle du solvant mais bien à leur polarité relative. Il est bien évident que γ° peut être assez proche de un aussi bien pour un mélange d'hydrocarbures que pour un mélange d'alcools. Par contre, il s'écartera notablement de cette valeur pour des mélanges de composés dont les polarités sont différentes.

B. LA RECHERCHE D'UNE ECHELLE DE POLARITE EN C.G.L.

On conçoit l'importance du concept de polarité en C.G.L. qui renferme en lui-même toute la puissance de la méthode. Il n'est donc pas surprenant que très tôt on ait tenté de mieux cerner cette notion. Les so-

lutions étant un domaine fort mal connu, il n'a pas été possible de trouver un moyen d'investigation convenable tant dans la thermodynamique classique, qui se contente de constater et de classifier, que dant la thermodynamique statistique qui, pour l'instant, ne peut apporter des renseignements fragmentaires que pour certaines solutions. Dans la quatrième partie de ce texte nous aurons l'occasion de revenir beaucoup plus en détail sur cette question.

Les investigateurs ont donc été contraints de rechercher dans la C.G.L. elle même les moyens de caractérisation de la polarité. Les méthodes proposées sont nombreuses. Nous ne citerons ici que les plus importantes au point de vue soit historique, soit pratique. Elles reposent toutes sur un choix de solutés et de solvants de référence ce qui leur confère un caractère empirique inévitable.

Le plus ancien classement remonte à 1959. Il est dû à ROHRSCHNEIDER (27)(98). La polarité d'un solvant est liée au rapport des volumes de rétention (ou de son logarithme) d'un composé polaire, le butadiène, et d'un composé apolaire, le n-butane. Afin de chiffrer ainsi la polarité, deux solvants de référence sont nécessaires, le squalane et le β,β' oxidipropionitrile auxquels sont respectivement attribuées les polarités de 0 et de 100.

En 1962, HUEBNER (28) adapte la méthode précédente aux transformations de la C.G.L. qui désormais permet l'analyse des liquides. Les solutés de référence proposés sont le méthanol et la série des alcanes normaux. L'auteur définit également un "indice de carbone équivalent" proche des indices de rétention de KOVATS.

En France, CHOVIN et LEBBE (29)(30)(31) présentent en 1961 une méthode qui permet d'éliminer l'un des deux solutés de référence. Ayant constaté que le rapport des volumes de rétention de deux alcanes normaux successifs est d'autant plus petit que le solvant est plus polaire, les auteurs posent que la polarité est proportionnelle au logarithme de la valeur de ce rapport. Les deux solvants de référence sont toujours le squalane et le β,β' oxidipropionitrile.

En 1967, toujours en France, LUFT et PIN (34)(35) relient la polarité à la pente de la droite représentative de la courbe log $(V_R^\circ)'$ en fonction du nombre d'atomes de carbone des alcanes normaux.

Cette première catégorie de classifications ne peut avoir qu'un but indicatif, utile certe mais d'un intérêt pratique assez faible. Seuls les solvants sont considérés et très peu d'applications analytiques chiffrées sont tentées.

Dans une seconde génération, les classifications s'intéressent également aux solutés et tentent de tirer des informations quant aux résultats à attendre de l'utilisation d'un solvant pour une séparation donnée.

Dès 1960, BROWN (36)(37)(38) propose une classification intéressante qu'il n'a cessé depuis de perfectionner. L'auteur veut séparer les trois caractères apolaire, polaire accepteur d'électrons et polaire donneur d'électrons d'un composé. Si Vn, Va et Vd sont les volumes de rétention de trois solutés étalons correspondant chacun à l'un des trois groupes cités, le caractère du solvant est donné par les "fractions de rétention" connues par les relations :

$$Fn = \frac{Vn}{Vn + Va + Vd}$$

$$Fa = \frac{Va}{Vn + Va + Vd}$$

$$Fd = \frac{Vd}{Vn + Va + Vd}$$

Le même procédé peut être utilisé pour la classification des solutés en utilisant identiquement trois solvants de référence.

La difficulté de la méthode résulte du choix des composés de référence. En toute logique, il conviendrait d'avoir un composé totalement

apolaire, un composé totalement donneur et un composé totalement accepteur d'électrons. Exigence impossible à réaliser en particulier pour les solvants chromatographiques auxquels le lourd squelette carboné confère un caractère apolaire non négligeable.

En 1965, ROHRSCHNEIDER (39)(40) présente une méthode de calcul des indices de rétention fondée sur l'additivité des interactions soluté-solvant. La relation est complétée en 1966 (41). Au total, la méthode utilise 10 paramètres dont 5 sont rattachés au soluté étudié et les 5 autres au solvant par l'intermédiaire de 5 composés de référence. Les calculs sont lourds puisque nécessitant la résolution d'un système de cinq équations à cinq inconnues.

En 1963, LITTLEWOOD (32) retient pour caractériser la polarité d'un solvant, le rapport des volumes de rétention du n-heptane sur le squalane (référence zéro) et le solvant étudié. Méthode qui se rapproche de celle préconisée par KOVATS qui mesure (79) la polarité par la différence des indices de rétention d'un composé entre un solvant quelconque et l'apiezon L (référence apolaire). Par la suite LITTLEWOOD essaie de transposer les travaux de PITZER (33) sur les solutions au cas des solvants et des solutés paraffiniques.

- II -

ETABLISSEMENT D'UNE PREMIERE CLASSIFICATION DES SOLVANTS ET DES SOLUTES

Utilisation au Calcul des Grandeurs de Rétention des Solutés

A. DEFINITIONS

I - POLARITE D'UN SOLVANT CHROMATOGRAPHIQUE

Afin de chiffrer la polarité d'un solvant chromatographique, nous avons vu que la série des alcanes normaux, composés totalement apolaires, a souvent été retenue. En particulier pour CHOVIN et LEBBE (29), la polarité est liée à la valeur de la volatilité relative de deux alcanes possédant Z et Z+1 atomes de carbone.

$$\alpha = \frac{(V^\circ)'(Z+1)}{(V_R^\circ)'_Z}$$

En portant les valeurs thermodynamiques de $(V_R^\circ)'$, on voit que :

$$\alpha = \frac{\gamma_Z^\circ \; p_Z^\circ}{\gamma_{(Z+1)}^\circ \; p_{(Z+1)}^\circ} \qquad \text{(VIII)}$$

Soit en passant aux logarithmes :

$$\log \frac{(V_R^\circ)'_{(Z+1)}}{(V^\circ)'_Z} = \log \frac{P^\circ_Z}{P^\circ_{(Z+1)}} - \log \frac{\gamma^\circ_{(Z+1)}}{\gamma^\circ_Z} \qquad \text{(IX)}$$

Le premier terme est uniquement dû aux caractéristiques physiques des solutés purs. Le second terme représente, à RT près, la variation de l'enthalpie libre d'excès due à un groupement méthylène.

Dans trois publications au Bulletin de la Société Chimique de France (42)(43)(44) et une dans la revue du GAMS (45), nous avons proposé en 1967 et 1968 de caractériser la polarité d'un solvant chromatographique par la valeur :

$$\boxed{P = 10^3 \log \frac{\gamma^\circ_{Z+1}}{\gamma^\circ_Z}} \qquad \text{(X)}$$

Signification thermodynamique de la polarité P

Le coefficient d'activité est lié aux grandeurs d'excès par :

$$\text{Ln } \gamma^\circ = \frac{\Delta g^e}{RT} = \frac{\Delta h^e}{RT} - \frac{\Delta s^e}{R}$$

d'où

$$P = 1000 \left[\frac{\Delta h^e_{(z+1)} - \Delta h^e_z}{RT} - \frac{\Delta s^e_{(z+1)} - \Delta s^e_z}{R} \right]$$

En remarquant que ces valeurs se rapportent à un groupement méthylène d'un alcane normal, on peut encore écrire :

$$P = 1000 \left[\frac{\Delta h^e_{CH_2}}{RT} - \frac{\Delta s^e_{CH_2}}{RT} \right]$$

Etant donné que P est toujours positif, il en résulte que :

$$\frac{1}{T} \Delta h^e_{CH_2} > \Delta s^e_{CH_2}$$

Dans certains cas, on peut considérer que l'enthalpie de mélange est nulle (solutions athermales). Il est alors nécessaire que :

$$\Delta s^e_{CH_2} < 0$$

II - LE PARAMETRE k

Expérimentalement, la détermination est simple. Les valeurs du rapport des volumes de rétention est directement accessible, ainsi que nous l'avons vu. De plus, la loi liant $\log (V_R^\circ)'$ à Z est très souvent d'une bonne linéarité. La pente représente le rapport des volumes de rétention recherché, valeur que nous noterons 100 k afin de simplifier les relations.

$$k = \frac{1}{100} \log \frac{(V_R^\circ)'_{Z+1}}{(V_R^\circ)'_Z} \qquad \text{(XI)}$$

Il en résulte qu'avec une bonne approximation k est indépendant de la valeur de Z.

Dans un domaine relativement restreint de température, la valeur de k est une fonction linéaire de 1/T.

Caractérisation d'un solvant par la valeur de k

La valeur k est liée à une colonne chromatographique. Elle n'est caractéristique d'un solvant que lorsque :

1° les solvants comparés sont bien identiques. En particulier pour de vieilles colonnes, il est possible que le solvant soit en partie décomposé.

2° les valeurs de k soient bien égales au logarithme du rapport de coefficient d'activité. C'est-à-dire que seul l'effet de solubilisation soit présent.

Il en résulte que les valeurs de k pour les solvants apolaires sont vraiment caractéristiques d'un solvant. Une étude réalisée par CASTEIGNAU (122) montre que pour le squalane les valeurs de k calculées à partir de données bibliographiques sont très proches de celles que nous avons déterminées.

Pour les solvants polaires, ainsi que nous le verrons, la valeur de k varie avec le taux d'imprégnation du support en solvant et avec la nature de celui-ci. Ce fait est dû à une adsorption sur le film gaz-liquide qui touche les alcanes normaux.

III - LE PARAMETRE k°

Par analogie, la valeur de $\log \frac{p^\circ_{Z+1}}{p^\circ_Z}$ a reçu la notation $-100\ k^\bullet$

$$k^\circ = -\frac{1}{100} \log \frac{p^\circ_{Z+1}}{p^\circ_Z} \qquad \text{(XII)}$$

k° représente donc la pente des droites liant log $(V_R^\circ)'$ à Z lorsque les alcanes possèdent un coefficient d'activité égal à un. Ce cas a été défini précédemment comme idéal.

IV - RELATION ENTRE P, k ET k°

Des relations ci-dessus il découle que :

$$P = (k^\circ - k)\ 10^5 \qquad \text{(XIII)}$$

On constate que cette méthode permet de supprimer le choix des solvants de référence. La polarité est nulle lorsque $k = k^\circ$, c'est-à-dire lorsque les volumes de rétention sont uniquement fonction des pressions de vapeur.

La valeur de k° n'est pas absolument insensible au choix de Z. Il s'en suit donc que la polarité est également tributaire des deux alcanes de référence. Ce fait nous oblige en toute rigueur à fixer la nature de l'alcane Z.

Nous donnons donc à Z la valeur de 6, c'est-à-dire que notre alcane de référence est le n-Hexane.

Les valeurs des pressions de vapeur des n-alcanes ont été calculées à partir des données fournies par DREISBACH, dans les tables de l'A.C.S. (47). Ces valeurs étant légèrement différentes de celles que nous avions précédemment utilisées, on trouvera de petites variations entre les valeurs de ce texte et celles de nos publications.

Nous avons rassemblé le résultat de ces déterminations dans les annexes 1 et 2.

V - POLARITE ET INDICES DE RETENTION DE KOVATS

Ainsi que nous l'avons vu, l'indice de rétention d'un soluté x est donné par la relation :

$$I_X = 100\,(z - Z)\,\frac{\log\,(V_R^\circ)'_X \,/\, (V_R^\circ)'_Z}{\log\,(V_R^\circ)'_z \,/\, (V_R^\circ)'_Z} + 100\,Z$$

En prenant pour Z la valeur 6 du n-hexane et en admettant l'indépendance de k avec z, nous voyons qu'avec nos notations :

$$I_X = \frac{1}{k}\,\log\frac{(V_R^\circ)'_X}{(V_R^\circ)'_Z} + 600$$

Soit encore :

$$I_x = \frac{1}{k}\,\left(\log\frac{p_Z^\circ}{p_X^\circ} - \log\frac{\gamma_X^\circ}{\gamma_Z^\circ}\right) + 600 \qquad \text{(XIV)}$$

VI - INDICE DE RETENTION DANS LE CAS IDEAL

Imaginons un solvant idéal sur lequel tous les coefficients d'activité sont égaux à l'unité. L'indice du composé X est alors égal à :

$$I_X^\circ = \frac{1}{k^\circ}\,\log\frac{p_Z^\circ}{p_X^\circ} + 600 \qquad \text{(XV)}$$

VII - COEFFICIENT D'ACTIVITE RELATIF - FONCTION Γ_X

Par ailleurs, afin de simplifier l'écriture, nous posons :

$$\log \frac{\gamma_X^\circ}{\gamma_Z^\circ} = \Gamma_X \qquad \text{(XVI)}$$

Γ_X est donc le logarithme du coefficient d'activité relatif du composé X par rapport au n-hexane.

En portant ces différentes valeurs dans l'équation (XIV), il apparaît que :

$$\Gamma_X = k^\circ (I_X^\circ - 600) - k (I_X - 600) \qquad \text{(XVII)}$$

La valeur du coefficient d'activité relatif d'un composé X peut donc être facilement connu à partir soit de l'indice de rétention, soit des volumes de rétention.

La grande facilité de calcul ainsi que la bonne précision attachée à toutes les mesures relatives font préférer Γ_X à γ_X°. Par ailleurs il est assez peu important, pour les études chromatographiques classiques, de connaître les valeurs absolues. En effet, les séparations s'opèrent grâce aux DIFFERENCES de comportement des molécules.

Par exemple, si les coefficients d'activité sont de 0,5 pour l'hexane et de 0,75 pour un soluté A sur une colonne I, de 1,2 et 1,8 sur une colonne II, la séparation est identique pour les deux solvants car γ_X° / γ_Z° est le même.

TABLEAU N° 1 - VALEUR DE I POUR QUELQUES SOLUTES A 100°

Solvant	P	Benzène	Toluène	Ethanol	Propanol
Squalane	29	- 0,032	0,005	0,832	0,688
Apiezon L	33	- 0,130	- 0,099	0,877	0,715
Phtalate de diisodécyle	40	- 0,287	- 0,249	0,176	0,082
Phtalate de dioctyle	53	- 0,314	- 0,252	0,146	0,054
Polyéthylène glycol	51	- 0,389	- 0,306	- 0,124	- 0,200
Polypropylène glycol	57	- 0,405	- 0,323	- 0,170	- 0,240
Ucon LB 1715	60	- 0,372	- 0,286	- 0,093	- 0,155
Ucon 50 HB 5100	68	- 0,554	- 0,449	- 0,387	- 0,436
Ucon 50 HB 2000	80	- 0,607	- 0,505	- 0,483	- 0,492
Polyéthylèneglycol 1500	95	- 0,837	- 0,709		
Polyéthylène glycol 4000	103	- 0,845	- 0,713	- 0,822	- 0,833
Polyéthylène glycol 20000	105	- 0,817	- 0,682	- 0,744	- 0,755
Reoplex 400	102	- 0,821	- 0,696	- 0,801	- 0,779
β,β' Oxydipropionitrile	144	- 1,172	- 0,992	- 1,353	- 1,257
β,β' Thiodipropionitrile	145	- 1,196	- 1,036		
Silicone SE 30	70	- 0,042	0,037	0,566	0,505
Silicone SE 52	67	- 0,112	- 0,032	0,515	0,441
Silicone DC 200	77	- 0,046	0,047		

B. RELATION EXPERIMENTALE ENTRE Γ ET P

Nous avons montré dans nos premières publications qu'il existe, pour de nombreux solvants, une loi linéaire liant Γ à P, loi que nous formulons par :

$$\Gamma_X = a\,(P - P') \qquad \text{(XVIII)}$$

La figure n° 1, qui reprend les chiffres du Tableau 1, fournit une illustration de ce fait.

Le Paramètre P'

P' est un paramètre dépendant de la température. Sauf pour les alcools, nous avons trouvé des valeurs très semblables pour des composés d'une même famille chimique.

Le Paramètre "a"

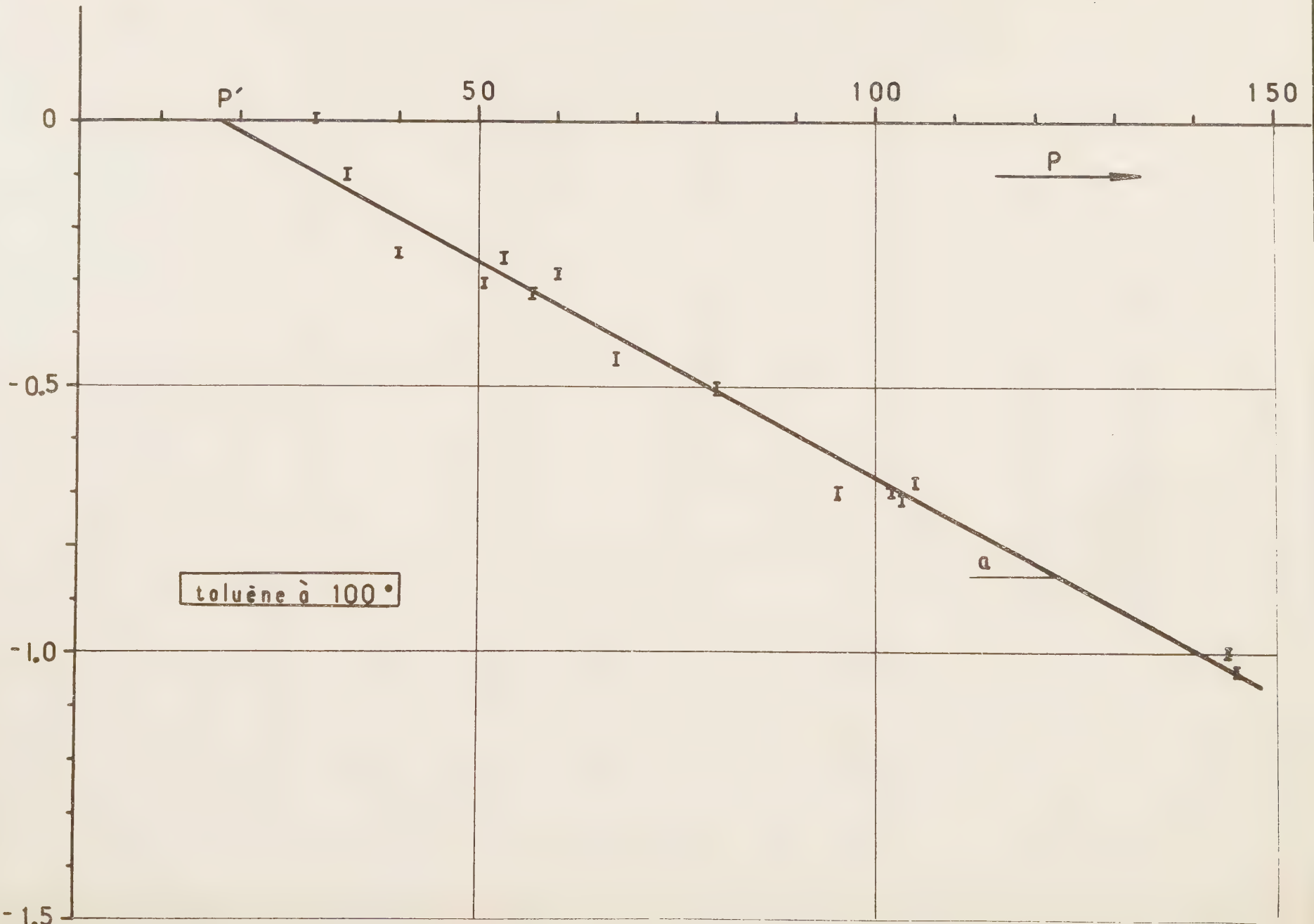
"a" est une caractéristique du soluté et est indépendant de la température.

Pour les alcanes et par définition :

$$a_Z = (z - 6)\ 10^{-3}$$

Pour z supérieur à 6, "a" est donc positif. Γ_X augmente donc en fonction de z et de P.

FIGURE N° 1 _ VARIATION DE Γ AVEC P.



Pour les composés polaires, "a" est négatif, ce qui entraîne des valeurs également négatives de Γ_X (le coefficient d'activité de X est alors plus proche de un que celui de l'hexane).

Dans une même famille chimique, la valeur de "a" devient moins négative lorsque la longueur de la chaîne carbonée augmente. Il est d'ailleurs possible de trouver des relations entre "a" et la structure des solutés.

Par exemple, pour les n-alkyl, méthyl cétone, on peut écrire:

$$a = (1{,}8\ n - 19)\ 10^{-3}$$

où n représente le nombre de groupements méthylènes de la chaîne.

Dans une série d'isomères d'une même famille chimique, "a" est d'autant plus négatif que le soluté est polaire, selon le sens courant donné à ce terme. Par exemple, pour les isomères aromatiques en C_9, on trouve les valeurs suivantes de "a" :

- $7{,}2.10^{-3}$ pour le para xylène
- $7{,}5.10^{-3}$ pour le méta xylène
- $7{,}7.10^{-3}$ pour l'ortho xylène

De même, la comparaison des valeurs de "a" pour les isomères butanol montre l'augmentation de la polarité de l'alcool due aux branchements. De $-11{,}5.10^{-3}$ pour le butanol, "a" passe à -12,0 pour l'alcool butylique tertiaire.

TABLEAU N° 2 - VALEURS DU PARAMETRE "a" ENTRE 80 et 140°C

Composés	a	Composés	a
Benzène	-0,0104	Méthanol	-0,0143
Toluène	-0,0086	Ethanol	-0,0132
Ethyl benzène	-0,0076	Propanol-1	-0,0125
p-Xylène	-0,0072	Propanol-2	-0,0122
m-Xylène	-0,0075		
o-Xylène	-0,0077	Butanol-1	-0,0115
Propyl benzène	-0,0063	Méthyl-2 propanol-1	-0,0117
Isopropyl benzène	-0,0063	Butanol-2	-0,0117
Triméthyl-1,3,5 benzène	-0,0060	Méthyl-2 propanol-2	-0,0120
Triméthyl-1,2,4 benzène	-0,0068		
Butyl benzène	-0,0050	Pentanol-1	-0,0108
Isobutyl benzène	-0,0048	Méthyl-2 butanol-1	-0,0115
p-Cymène	-0,0047	Méthyl-3 butanol-1	-0,0104
		Pentanol-2	-0,0102
Acétone	-0,0154	Méthyl-2 butanol-2	-0,0106
Butanone	-0,0136	Pentanol-3	-0,0106
Pentanone-2	-0,0115		
Pentanone-3	-0,0108	Hexanol-1	-0,0100
Hexanone-2	-0,0095	Méthyl-2 pentanol-1	-0,0099
Hexanone-3	-0,0093	Hexanol-2	-0,0097
Heptanone-2	-0,0083	Méthyl-2 pentanol-2	-0,0099
Heptanone-3	-0,0073	Hexanol-3	-0,0099
Heptanone-4	-0,0072	Méthyl-3 pentanol-3	-0,0098
Octanone-2	-0,0064	Méthyl-2 hexanol-2	-0,0090
Octanone-3	-0,0064		
		Heptanol-3	-0,0095
		Ethyl-3 pentanol-3	-0,0094
		Heptanol-4	-0,0084

TABLEAU N° 3 - VALEURS DU PARAMETRE P'

1°) Pour les hydrocarbures aromatiques

Température	80°	100°	120°	140°
P'	16	19	25	35

2°) Pour les cétones

Température	80°	100°	120°	140°
P'	44	43	44	49

3°) Pour les alcools

Composés	80°	100°	120°	140°
Méthanol	36,5	38,5	39	46,5
Ethanol	38	39	39	46
Propanol-1	35	38	37,5	44
Propanol-2	36,5	39	37	46,5
Butanol-1	33,5	34	37	44
Méthyl-2 propanol-1	31,5	32	34	44
Butanol-2	35,5	34,5	33,5	41
Méthyl-2 propanol-2	39,5	40	36,5	48
Pentanol-1	33,5	31,5	36,5	43
Méthyl-2 butanol-1	34	32	35,5	43
Méthyl-3 butanol-1	34,5	31,5	35,5	41
Pentanol-2	33,5	35	37	44
Méthyl-2 butanol-2	36,5	33	36	42
Pentanol-3	32,5	33	35	39,5
Hexanol-1		34	35,5	41
Méthyl-2 pentanol-1		31,5	35,5	39
Hexanol-2	33,5	34	36	39,5
Méthyl-2 pentanol-2	33,5	31	36,5	39
Hexanol-3	33	30,5	35	38,5
Méthyl-3 pentanol-3	34,5	34	34,5	39,5
Méthyl-2 Hexanol-2	34,5	32	34	40,5
Heptanol-3		31,5	34	39,5
Ethyl-3 pentanol-3	31,5	32	33	38,5
Heptanol-4		31,5	35	39

C. RELATION ENTRE I ET k

Le rapprochement de la loi expérimentale (XVIII) et de l'équation (XVII) permet d'écrire la relation suivante :

$$I_X = \frac{1}{k} \left| k^\circ \, (I^\circ - 600 - a\, 10^5) + a\, P' \right| + a\, 10^5 + 600$$

Pour un soluté et une température donnés, les paramètres k°, I° et a sont fixés. Aussi posons-nous, afin de simplifier l'écriture :

$$A = a\, P' + k^\circ \, (I^\circ - 600 - a\, 10^5)$$

$$B = a\, 10^5 + 600$$

d'où

$$\boxed{I_X = \frac{A}{k} + B} \qquad \text{(XIX)}$$

B ne dépend que du soluté. Par contre A varie également avec la température par I°, k° et P'.

Cette relation extrêmement simple doit donc permettre de calculer a priori l'indice de rétention d'un composé caractérisé par les deux paramètres A et B, sur une colonne chromatographique donnée dont on connait le paramètre k.

Notons qu'une fois connu I, il est possible de passer à toute autre valeur de rétention relative par des relations mathématiques simples.

Pour calculer les valeurs absolues, il est par contre nécessaire de déterminer expérimentalement cette valeur pour le n-hexane, qui nous sert de composé étalon.

Nous avons rassemblé les valeurs de A et B dans l'Annexe 4.

D. VERIFICATION ET DISCUSSION

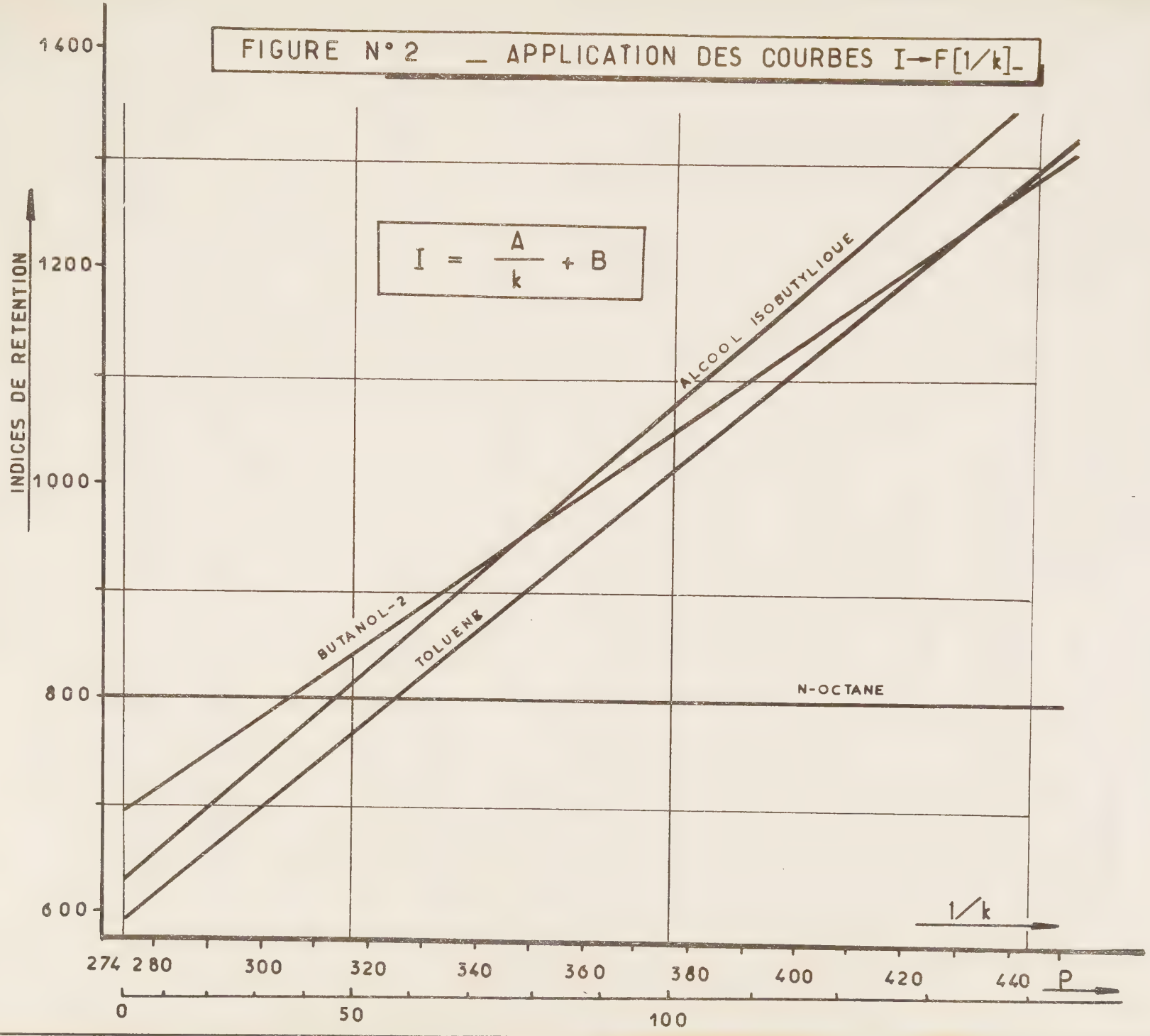
Nous avons testé la loi précédente sur 48 composés appartenant à trois familles chimiques (les hydrocarbures aromatiques, les cétones et les alcools aliphatiques) pour une vingtaine de solvants chromatographiques dont les polarités vont pratiquement de 0 à 120. Quatre températures ont été utilisées. Au total donc plusieurs milliers de déterminations ont été effectuées. Dans la cinquième partie de ce texte, on trouvera les conditions expérimentales de nos mesures. Les Tableaux de l'Annexe 6 permettent de juger de la précision de la méthode par comparaison entre les valeurs calculées et expérimentales.

En admettant qu'un écart inférieur à 3% entre valeurs calculées et expérimentales est satisfaisant, on constate que :

1°) les indices de rétention des hydrocarbures aromatiques sont toujours correctement connus sauf dans le cas des silicones.

2°) par contre, pour les cétones et les alcools, les calculs ne sont satisfaisants que pour des solvants dont la polarité est approximativement supérieure à 40. Pour des solvants de polarité inférieure, les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs expérimentales. Ce point sera examiné plus loin.

FIGURE N° 2 _ APPLICATION DES COURBES I→F[1/k]_



3°) les silicones présentent des caractéristiques particulières. Alors que les résultats expérimentaux les classent dans la catégorie des solvants apolaires, leur polarité calculée les font apparaître comme relativement polaires. P est de l'ordre de 60.

Utilisation pratique

La loi entre I et k est d'un intérêt pratique évident. Elle permet le choix du solvant chromatographique le mieux adapté à une séparation donnée ainsi que l'illustre le schéma ci-contre représentant les courbes I → F (1/k) pour le toluène et quelques alcools légers.

On voit que sur un solvant dont la polarité est de l'ordre de 60 le toluène sort confondu avec l'alcool isobutylique. Pour des polarités supérieures à 95, son pic est très proche de celui du butanol-2. Une bonne séparation nécessite donc des solvants dont la polarité est de l'ordre de 80.

Les valeurs expérimentales ci-dessous montrent que tel est bien le cas :

TABLEAU N° 4

Solvant	Ucon 50 HB 2000	Carbowax 4000	ββ' Oxydipropionitrile
Polarité	54	84	110
Toluène	957	1071	1280
Butanol-2	888	1041	1292
Alc. Isobutylique	943	1094	1351
$\Delta I_{min.}$	14	30	12

Conclusions

La méthode que nous proposons permet donc de traiter très rapidement un problème analytique qu'auparavant seuls l'expérience et le tâtonnement permettaient de résoudre.

Toutefois, tous les solvants chromatographiques n'admettent pas le traitement proposé. Les raisons de cette limitation doivent être recherchées dans la simplicité même de la méthode.

Pour caractériser la polarité d'un solvant, nous ne possédons que le terme P (ou k). Cette valeur est liée au coefficient d'activité d'un groupement méthylène. La linéarité nécessaire entre Γ_X pour un soluté x et P n'est rigoureusement vérifiée que pour les alcanes, pour lesquels :

$$\Gamma_Z = (Z - 6)\ 10^{-3}\ P$$

Si on admet qu'un groupement méthylène d'un composé quelconque est identique à celui d'un alcane, on peut également écrire une valeur Γ relative à la chaîne hydrocarbonée apolaire (ap)

$$\Gamma_{X_{ap}} = (N - 6)\ 10^{-3}\ P$$

où N est le nombre d'atomes de carbone du soluté x.

Il en résulte que l'on peut attribuer la différence $\Gamma_X - \Gamma_{X_{ap}}$ à l'action du solvant sur le groupement fonctionnel polaire du soluté :

$$\Gamma_{pol} = (a - 0{,}001\ N + 0{,}006)\ P - a\ P'$$

Cette relation montre que l'action du solvant sur un alcane (P) doit être également descriptive de l'action du solvant sur un groupement polaire.

Le succès assez grand de la méthode montre que tel est souvent le cas. A la fin du Chapitre suivant, nous analyserons plus précisément cette question en étudiant les rapports entre la polarité d'un solvant et la force de son caractère donneur ou accepteur d'électrons.

E. INDICES DE RETENTION ET EFFICACITE DES COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES

Afin que les réseaux de droite, dont la figure 2 donne un exemple, soient utilisables au maximum, il est nécessaire de connaître le degré de résolution de la colonne chromatographique utilisée. Les relations entre l'efficacité d'une colonne et le nombre d'unités d'indice de rétention minimum, nécessaire à une séparation, ont été établies par P. CHOVIN et J. LEBBE (29) ainsi que par H. STRICKLER et E. KOVATS (78). Ces auteurs ayant utilisé des symboles conformes à leur propre système de caractérisation de la polarité, il nous semble utile de reprendre ces calculs en les adaptant à nos notations.

La distance Δd_r entre les sommets de deux pics peut être mesurée de manières diverses. Les unités les plus couramment utilisées sont τ (demi-largeur du pic, assimilé à une courbe de GAUSS, au point d'inflexion) et ω (base du triangle dont les côtés sont les tangentes du pic en son point d'inflexion). Il est bien connu que $\omega = 4\tau$. Pour que deux pics soient discernables, il faut $\Delta d_r = 2\tau$ (soit $\omega/2$) tandis que pour $d_r = 6\tau$ $(\frac{3\omega}{2})$ ils sont totalement séparés.

Plus généralement, considérons deux pics A et B dont la distance entre leurs sommets est $N\tau$, N étant un nombre quelconque.
Leurs distances de rétention réduites sont :

$$d'_{r(A)} = d_{r(A)} - d_m$$

d_r distance de rétention mesurée à partir du départ, d_m pratiquement distance du départ au pic de l'air.

$$d'_{r(B)} = d_{r(B)} - d_m$$

Le nombre de plateaux théoriques de la colonne est, suivant la théorie des plateaux :

$$r = \left(\frac{d_{r(A)}}{\tau}\right)^2 = 16 \left(\frac{d_{r(A)}}{\omega}\right)^2$$

tandis que le nombre de plateaux théoriques effectifs, c'est-à-dire corrigé du volume mort de l'appareillage, est (9) :

$$S = \left(\frac{d'_{r(A)}}{\tau}\right)^2$$

S, souvent appelé facteur de PURNELL, est relié à r par :

$$r = S \left(1 + \frac{1}{k^*}\right)^2$$

avec

$$k^* = \frac{d_r - d_m}{d_r}$$

En portant la valeur de τ en fonction de S dans la seconde équation, on obtient :

$$d'_{r(B)} = d'_{r(A)} + \frac{N\, d'_{r(A)}}{\sqrt{S}} = \left(1 + \frac{N}{\sqrt{S}}\right) d'_{r(A)}$$

L'indice de rétention de A est, suivant la formule de KOVATS :

$$I_A = 100 \frac{\log \frac{d'_{r(A)}}{d'_{r(z)}}}{\log \frac{d'_{r(z+1)}}{d'_{r(z)}}} + 100Z$$

soit, selon nos notations

$$I_A = \frac{1}{k} \log \frac{d'_{r(A)}}{d'_{r(z)}} + 100\ Z$$

avec $$k = \frac{1}{100} \log \frac{d'_{r(z+1)}}{d'_{r(z)}}$$

D'une manière analogue, l'indice de rétention de B s'établit à :

$$I_B = \frac{1}{k} \log \frac{(1 + N/\sqrt{S})\, d'_{r(A)}}{d'_{r(z)}} + 100\, Z$$

La différence des indices de A et B est donc :

$$\Delta I = I_B - I_A = \frac{1}{k} \log (1 + \frac{N}{\sqrt{S}})$$

S étant grand, $N/\sqrt{S}$ est petit devant 1, d'où :

$$\Delta I \quad \frac{0,4343\ N}{k\ \sqrt{S}}$$

Cette relation fait apparaître que pour deux colonnes possédant le même nombre de plateaux théoriques effectifs, la plus sélective est la moins polaire (k apolaire > k polaire).

Il faut toutefois remarquer que ces calculs ne sont valables que pour des pics parfaitement symétriques et de hauteurs équivalentes. Toute déformation entraîne une baisse très sensible de la valeur de S, ainsi que l'illustrent les valeurs du Tableau VII relatives aux colonnes que nous avons utilisées. Sur les colonnes de faible polarité, on constate que la valeur de S pour les alcools ou les cétones est très inférieure à celle pour les alcanes. L'inverse est vérifié sur les colonnes polaires. La symétrie parfaite des pics des hydrocarbures aromatiques sur tous les solvants chromatographiques se traduit par des valeurs maxima pour S.

Les valeurs de S et de ΔI portées dans le Tableau VII ne sont données qu'à titre d'illustration et représentent des moyennes pour la

TABLEAU N° 5 - EFFICACITE DES COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES

	Alcanes		Aromatiques		Cétones		Alcools	
	S	ΔI^*	S	ΔI^*	S	ΔI^*	S	ΔI^*
SQUALANE / Chromosorb	4300	1,9	5300	1,7				
POLYPROPYLENE glycol	4250	2,2	4600	2,1	3600	2,3	3500	2,4
POLYETHYLENE glycol 400	3000	2,5	3800	2,2	3200	2,4	2200	3,0
UCON 50 HB 5100	3000	2,7	4300	2,2	3700	2,4	4100	2,3
POLYETHYLENE glycol 4000	2300	3,5	4200	2,6	3600	2,8	3200	2,9
REOPLEX 400	1600	4,2	3450	2,9	2700	3,2	3000	3,0
ββ' THIODIPROPIONITRILE	1100	5,6			5400	2,5	2300	3,8
ββ' OXYDIPROPIONITRILE	2000	4,4	6000	2,5	5100	2,8	4300	3,0

* Calculé pour N = 1

température de 100°C. Il est en effet bien connu que dans une même famille chimique des écarts importants sont rencontrés d'un composé à l'autre. De plus, la sélectivité maximum d'une colonne correspond à des conditions opératoires de température et de débit de gaz vecteur bien précises que nos études systématiques ne nous ont toujours pas permis de réaliser.

La valeur I a été calculée pour N = 1. Rappelons que, pour que deux pics soient discernables, il faut que N = 2 alors que pour qu'ils soient totalement séparés, il est nécessaire que N = 6.

EXEMPLE DE CALCULS - N° 1

DETERMINATION DES CONSTANTES D'UNE COLONNE CHROMATOGRAPHIQUE

A la température voulue, par exemple 100°C, on injecte dans la colonne chromatographique le n-hexane et un alcane normal supérieur, par exemple le n-heptane.

Les distances de rétention réduites, c'est-à-dire comptées à partir du pic de l'air, sont mesurées directement sur le chromatogramme. Si par exemple on lit :

20 mm pour le n-hexane
39 mm pour le n-heptane

la valeur k de la colonne à 100°C est de :

$$k = \frac{1}{100} \log \frac{39}{20} = 0{,}00290$$

La valeur de k° à 100°C étant de :

$$k^\circ = \frac{1}{100} \log \frac{p^\circ_{hexane}}{p^\circ_{heptane}} = 0{,}00365$$

celle de la polarité de la colonne chromatographique s'établit à :

$$P = (k^\circ - k)\, 10^5 = 365 - 290 = 75$$

EXEMPLE DE CALCUL - N° 2

CALCUL DE LA FONCTION Γ

Soit une colonne chromatographique sur laquelle les distances de rétention réduites sont à 100° de :

10,0 mm pour le n-Hexane
20,0 mm pour le n-Heptane
160,0 mm pour le n-décane
178,0 mm pour l'Ethyl benzène

La valeur de k est donc de 0,00301.

L'indice de rétention de l'éthyl benzène est : 1015

L'indice I° de l'éthyl benzène étant de 839 (annexe 3), la la valeur de k° à considérer est celle calculée pour z = 9 (n-nonane ; annexe 2), soit 0,00356.

La valeur de Γ pour l'éthyl benzène est donc :

$$\Gamma = k°(I°-600) - k(I-600) = 0,0356(839-600) - 0,00301(1015-600)$$

$$\Gamma = -0,398$$

Par la méthode classique on trouve :

$$\Gamma = \log \frac{(V_R^\circ)'_x}{(V_R^\circ)'_Z} - \log \frac{p_Z^\circ}{p_x^\circ} = \log \frac{178}{10} - \log \frac{1845}{257,1}$$

$$\Gamma = -0,394$$

- III -

SECONDE METHODE DE CARACTERISTATION DES SOLVANTS ET DES SOLUTES

L'étude des échecs de la méthode précédente nous a montré qu'il était souhaitable :

- de différencier les effets du solvant sur la chaîne carbonée du soluté de ceux sur son groupement fonctionnel.

- de distinguer l'influence de la chaîne carbonée du solvant de celle de son groupement fonctionnel polaire.

Si la première proposition peut être résolue par une simple modification de la forme d'écriture de nos relations, la seconde nous oblige à faire choix d'un nouveau soluté de référence.

A. DEFINITIONS

I - LES PARAMETRES Γ_{ap} ET Γ_{pol}

Le logarithme du coefficient d'activité relatif peut être séparé en deux termes : Γ_{ap} partie de Γ due à la partie apolaire de la molécule du soluté, et Γ_{pol} due à la partie polaire, c'est-à-dire au groupement fonctionnel.

Il est évident que :

$$\Gamma = \Gamma_{pol} + \Gamma_{ap} \qquad (XX)$$

Γ_{ap} est lié aux forces de dispersion de LONDON. Γ_{pol} est dû aux forces d'induction et d'orientation.

Valeur de Γ_{apol}

Nous savons que l'indice de rétention d'un soluté totalement apolaire est indépendant, par définition, de P et égal à la valeur I° calculée à partir des tensions de vapeur (relation XV). Il en résulte que la valeur de Γ est alors connue par :

$$\Gamma = (I° - 600)\ P\ 10^{-5}$$

Pour un soluté quelconque :

$$I \neq I°$$

Par analogie avec les alcanes, nous poserons que la partie Γ_{ap} est représentée par :

$$\boxed{\Gamma_{ap} = (I° - 600)\ P\ 10^{-5} = (I° - 600)(k° - k)} \qquad (XXI)$$

Valeur qui serait celle de Γ si le composé était totalement apolaire.

Valeur de Γ_{pol}

Γ étant connu expérimentalement, Γ_{ap} étant calculé par la formule précédente, on voit que :

$$\Gamma_{pol} = \Gamma - \Gamma_{ap} = -(I° - 600)(k° - k)$$

Soit, en se souvenant de la relation XVII :

$$\Gamma_{pol} = k°(I° - 600) - k(I - 600) - (I° - 600)(k° - k)$$

$$\boxed{\Gamma_{pol} = k\ (I° - I)} \qquad (XXII)$$

II - DEFINITION D'UN NOUVEAU PARAMETRE DE POLARITE D'UN SOLVANT

Nous avons vu que le paramètre P ne permet pas toujours de décrire correctement la polarité d'un solvant chromatographique. En particulier, nous avons cité le cas des silicones.

Il est donc nécessaire de choisir un nouveau soluté de référence. Parmi tous les composés pouvant être utilisés à cet effet, il nous semble que le BENZENE est celui qui présente le maximum de garantie. En particulier, c'est un des rares corps qui ne soit pas, ou très faiblement, touché par les phénomènes d'adsorptions secondaires sur support ou sur film gaz-liquide. Il semble que sa grande polarisabilité lui permet d'être bien solubilisé par des solvants de nature très différente. Par ailleurs, le benzène est un composé très étudié dont toutes les caractéristiques physiques et thermodynamiques sont connues de manière satisfaisante.

Ainsi donc, nous définissons un nouveau paramètre de polarité P^* par :

$$P^* = - 100\ \Gamma_{pol}\ (\text{benzène}) \qquad \text{(XXIII)}$$

Soit encore, selon (XXII) où B désigne le benzène :

$$P^* = - 100\ k\ (I_B^\circ - I_B)$$

Il faut remarquer que cette nouvelle définition ne modifie la précédente que dans le cas où la polarité du solvant n'est pas décrite d'une manière satisfaisante par P. Dans le cas inverse, il existe une relation linéaire simple entre P et P^*.

En effet, pour les solvants admettant notre première approche et selon l'équation (XIX) :

$$I_B = \frac{A_B}{k} - B_B$$

où l'indice B est relatif au benzène.

TABLEAU N° 6-1 - RELATION ENTRE P ET P^*

$$P^* = 100\ A_B - 100\ k°(I_B° - B_B) + P\ (I_B° - B_B)\ 10^{-3}$$

A 80° : $P^* = 1{,}08\ P - 15$

A 100° : $P^* = 1{,}08\ P - 20$

A 120° : $P^* = 1{,}08\ P - 26$

A 140° : $P^* = 1{,}08\ P - 33$

TABLEAU N° 6-2 - RELATION ENTRE P, P^* ET k A 120°

P^*	P	k	1/k	P^*	P	k	1/k
0	26	0,00313	319	80	101	0,00238	420
10	35	0,00304	329	90	109	0,00230	435
20	45	0,00294	340	100	119	0,00219	457
30	54	0,00283	353	110	128	0,00211	474
40	63	0,00276	362	120	137	0,00202	495
50	72	0,00267	375	130	146	0,00193	518
60	82	0,00257	389	140	156	0,00183	546
70	91	0,00248	403	150	165	0,00174	575

D'où, selon (XXII) :

$$\Gamma_{pol}(B) = k \left(I_B^\circ - \frac{A_B}{k} - B_B\right)$$

Il s'en suit que :

$$P^* = 100\, A_B - 100\, k^\circ\, (I_B^\circ - B_B) + P\, (I_B^\circ - B_B)\, 10^{-3}$$

La valeur de P^* chiffre d'une manière satisfaisante la polarité d'un plus grand nombre de solvants. En particulier, les silicones apparaissent bien comme des solvants très peu polaires ainsi que le montrent les valeurs du tableau ci-dessous dans lequel nous avons réuni quelques unes des valeurs de P^*, que nous avons calculées à partir de nos données expérimentales. De nombreux autres exemples pourront être trouvés dans les Tableaux de l'Annexe 5.

B. RELATION ENTRE Γ_{pol} ET P^*

Ayant précédemment trouvé une relation linéaire entre Γ et P, il est évident qu'une relation du même type est possible entre Γ_{pol} et P^*. Soit généralement :

$$\Gamma_{pol} = \alpha^* P^* + \beta \qquad \text{(XXIV)}$$

Cette relation doit être plus universellement vérifiée que la précédente.

TABLEAU N° 7 - COMPARAISON DE P ET P^* POUR QUELQUES SOLVANTS A 120°

Solvant	k	P	P^*
Squalane	0,00306	32	5,5
Apiezon L	0,00300	38	14,7
Silicone SE 30	0,00267	71	7,3
Silicone SE 52	0,00268	70	12,6
Silicone DC 200	0,00260	78	7,8
Phtalate de dioétyle	0,00287	51	31,0
Polypropylène glycol	0,00279	59	39,1
Ucon LB 1715	0,00278	60	37,8
Ucon 50 HB 5100	0,00268	70	54,3
Ucon 50 HB 2000	0,00259	79	59,8
Carbowax 20 M	0,00236	102	78,6
Carbowax 1500	0,00245	93	78,9
Carbowax 4000	0,00236	102	81,2
Réoplex 400	0,00237	101	81,5

La valeur de α^* étant rattachée au groupement fonctionnel de la molécule, il n'est pas étonnant de constater que sa valeur ne varie qu'assez peu pour les termes d'une série d'homologues chimiques. Dans le cas d'isomères d'une série, la variation de α^* est encore plus faible.

Ainsi, pour les hydrocarbures aromatiques, α^* varie seulement de 23% entre le benzène (- 0,0100) et l'isobutyl benzène (- 0,0077) alors que "a" passe de (- 0,0104 à 0,0048). Pour les isomères en C_9, α^* est égal à - 0,0091 pour l'éthylbenzène, le p-xylène et le m-xylène et à -0,0097 pour l'ortho xylène.

La valeur absolue de $/\alpha^*/$ est d'autant plus grande que la polarité du soluté est plus élevée. Un bon exemple peut être trouvé dans les dérivés chlorés du méthane. Pour le tétrachlorure α vaut -0,00736 alors que sa valeur est de -0,0127 pour le chloroforme et de -0,0136 pour le chlorure de méthylène.

Pour les alcanes normaux et par définition, $\alpha = 0$.

Dans les tableaux de l'Annexe 4 donnant les valeurs de α^* on peut relever de nombreuses autres illustrations de ces remarques.

C. RELATION ENTRE I, k ET P^*

Nous savons que :

$$\Gamma = \Gamma_{ap} + \Gamma_{pol} = k^\circ (I^\circ - 600) - k (I - 600)$$

Soit, en portant les valeurs de Γ_{ap} et Γ_{pol} des équations (XXI) et (XXIV) :

$$I_X = I^\circ - \frac{\alpha^* P^* + \beta}{k} \qquad \text{(XXV)}$$

Une colonne chromatographique est donc caractérisée par deux termes k et P^*. Pour obtenir des résultats identiques sur deux solvants chromatographiques possédant la même valeur de k, il est également indispensable qu'il y ait coïncidence des P^*. Par contre, il est possible que deux colonnes ayant la même valeur de k aient un comportement différent du fait de valeurs différentes de P^*.

Par exemple, nous avons vu que le silicone SE 30 et l'ucon 50 HB 2000 possèdent des valeurs proches de k (0,00259 contre 0,00264 à 120°C). Selon notre première méthode, les solutés devaient posséder le même indice de rétention sur les deux colonnes. Pour le toluène, la valeur calculée de 966 est bien celle relevée expérimentalement pour l'ucon 50 HB 2000, mais est très éloignée de celle trouvée sur le silicone (770). Par la formule précédente on obtient :

- sur le silicone pour lequel $P^* = 6,8$:

$$I = 744 - \frac{-0,0095 \times 6,8}{0,00259} = 769$$

- sur l'ucon 50 HB 2000 avec $P^* = 62$:

$$I = 744 - \frac{-0,0095 \times 62}{0,00264} = 964$$

D. RELATIONS ENTRE α^*, β ET A, B

Etant donné que le comportement des solutés sur un assez grand nombre de solvants est correctement décrit par les deux méthodes de calcul

que nous proposons, il est évident qu'il doit exister des relations simples entre les paramètres A et B de la première , et α^* et β de la seconde.

Selon la deuxième méthode, nous savons que l'indice I_X d'un soluté X est donné par :

$$I_X = I_X^\circ - \frac{\alpha^* P^* + \beta}{k}$$

avec

$$P^* = - 100\ k\ (I_B^\circ - I_B)$$

D'après la première méthode, l'indice de rétention du benzène est calculé par :

$$I_B = \frac{A_B}{k} + B_B$$

D'où, en combinant ces diverses équations :

$$I_X = I_X^\circ + 100\ \alpha^*\ I_B^\circ - 100\ \alpha^*\ B_B - \frac{100\ \alpha^*\ A_B + \beta}{k}$$

La relation due à la première méthode

$$I_X = \frac{A_X}{k} + B_X$$

doit amener à la même valeur de I_X. Il en résulte donc que l'on peut comparer

$$A_X \quad \text{et} \quad -100\ \alpha^*\ A_B - \beta \qquad \text{(XXVI)}$$

et

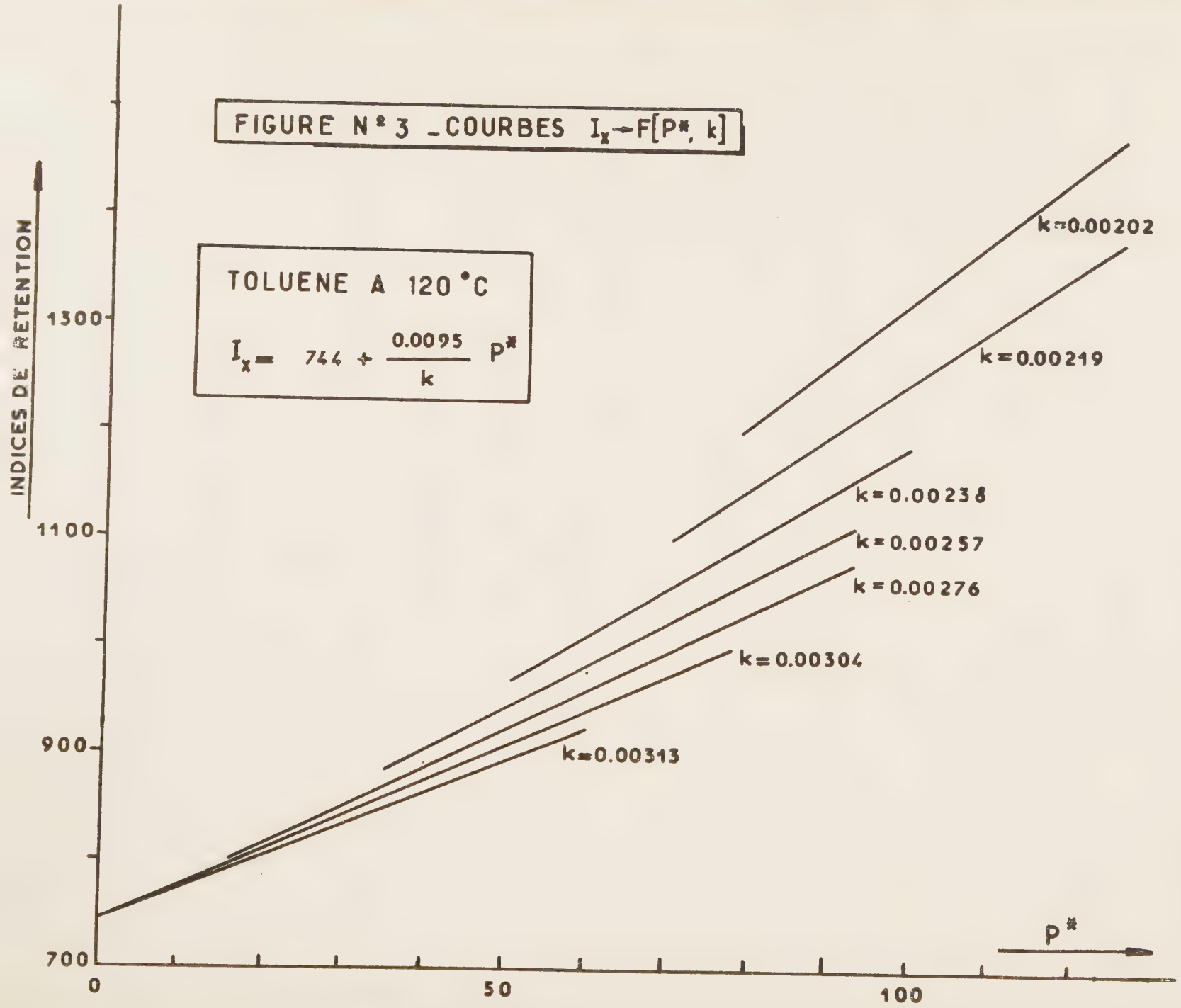
$$B_X \quad \text{et} \quad I_X^\circ + 100\ \alpha^*\ (I_B^\circ - B_B) \qquad \text{(XXVII)}$$

Soit, en résolvant ce système :

FIGURE N° 3 _COURBES $I_x = F[P^*, k]$

TOLUENE A 120 °C

$$I_x = 744 + \frac{0.0095}{k} P^*$$



$$\alpha^* = \frac{-I_X^\circ + B_X}{100\ (I_B^\circ - B_B)} \qquad \text{(XXVIII)}$$

$$\beta = \frac{(I_X^\circ - B_X)\ A_B}{(I_B^\circ - B_B)} - A \qquad \text{(XXIX)}$$

$$\beta = -100\ \alpha^*\ A_B - A_X$$

A 120°C : $A_B = 3,380$, $B_B = -440$ et $I_B^\circ = 637$

D'où

$$\alpha^* = \frac{B_X - I_X^\circ}{107700}$$

$$\beta = -338\ \alpha^* - A_X$$

E. APPLICATION ANALYTIQUE

L'indice de rétention d'un composé étant fonction de deux paramètres k et P^*, il est nécessaire de représenter sa variation soit sur un diagramme à trois dimensions, soit par un réseau de courbes $I \rightarrow F(P^*)$ à k constant comme dans l'exemple de la figure 3.

La complexité de ces méthodes les rend difficilement compréhensibles et peu aptes à la résolution d'un problème d'analyse. Aussi nous semble-t-il préférable d'utiliser les courbes $I \rightarrow F(1/k)$ que nous avons précédemment examinées. Pour cette raison, outre les valeurs de α et β, nous donnons, dans l'Annexe 4, pour chaque composé étudié, les valeurs de A et de B calculées par les relations XXVI et XXVII.

La valeur de P^* convenable déterminée sur le diagramme fixe le choix des solvants possibles. Il convient alors de procéder aux calculs plus précis des indices de rétention par la relation XXV, afin de vérifier les conclusions de la détermination expérimentale.

Un exemple permettra de mieux comprendre la marche à suivre.

Supposons que l'on ait à séparer un mélange renfermant du cyclohexane, du benzène, de l'octane et de l'éther butylique. La première opération est de tracer les courbes $I \rightarrow F(1/k)$ pour chacun des composés à l'aide des paramètres A et B que l'on trouve dans les Tableaux de l'Annexe 4.

Ce diagramme, représenté figure 4, montre qu'une bonne séparation peut être effectuée par des solvants dont la polarité est comprise entre 20 et 30 ou 50 et 60.

Dans la liste des solvants que nous donnons dans les Tableaux de l'Annexe 5, on peut relever plusieurs solvants de polarité convenable : l'adipate de di(éthyl-2 hexyle), le sébaçate de di(éthyl-2 hexyle), le TMP tripelargonate, le sébaçate de dioctyle (DOS) d'une part et le pluronic L 44, l'ucon 50 HB 2000 d'autre part.

Il est nécessaire maintenant de vérifier ces conclusions graphiques qui,nous l'avons vu, ne sont qu'une approche peu précise du problème. Aussi doit-on calculer, pour les solvants retenus, la valeur des indices de rétention de chaque composé par la relation XXV.

Nous donnons ci-dessous les résultats de ces déterminations, auxquels nous avons ajouté les valeurs expérimentales, afin que l'on puisse juger de la valeur de la méthode que nous proposons. On voit que l'un ou l'autre des solvants cités peut convenir. Le choix définitif sera donc uniquement dicté par la disponibilité des produits.

Dans l'annexe n° 8 nous donnons les courbes $I \rightarrow f(1/k)$ pour tous les solutés étudiés. Leur présentation sur papier transparent permet de déterminer par juxtaposition la polarité nécessaire à une séparation donnée.

FIGURE N°4 _UTILISATION DES COURBES $I_x \rightarrow F[1/k]$

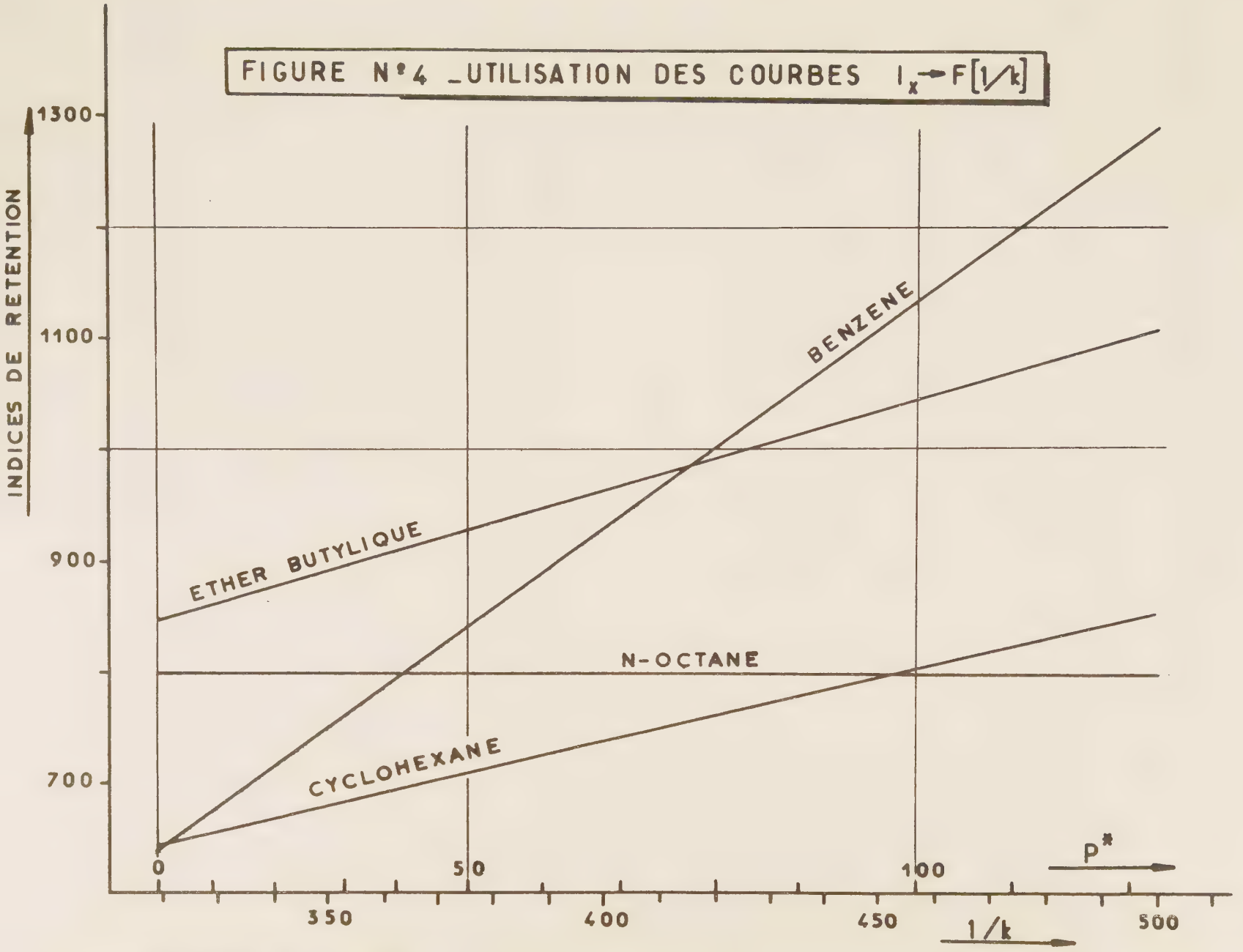


TABLEAU N° 8

Solvants	P*	Cyclohexane		Benzène		Dibutyléther		Octane
		I_{cal}	I_{exp}	I_{cal}	I_{exp}	I_{cal}	I_{exp}	I
Adipate de di (éthyl-2,hexyle)	29,5	688	680	728	728	889	888	800
Sébaçate de di (éthyl-2,hexyle)	28,7	688	684	724	724	889	885	800
TMP Tripelargonate	28,8	684	693	734	734	892	890	800
Sébaçate de dioctyle	29,8	688	685	724	724	889	898	800
Pluronic L 44	56,0	720	721	842	842	941	931	800
Ucon 50 HB 2000	55,9	717	719	846	846	936	940	800

F. DOMAINE DE VALIDITE ET DISCUSSION DES RESULTATS

La relation :

$$I_X = I_X^\circ - \frac{\alpha P^* + \beta}{k}$$

a fait l'objet d'une vérification aussi étendue que possible avec les moyens de calcul dont nous disposions.

Les comparaisons entre valeurs calculées et expérimentales ont porté sur nos propres déterminations et sur des valeurs relevées dans la littérature. En particulier nous avons utilisé les tables de valeurs de rétention publiées par McREYNOLDS (46).

TABLEAU N° 9 - VERIFICATION DE LA VALIDITE DE LA METHODE

Les chiffres ci-dessous donnent en pourcentage le nombre de solvants pour lesquels on observe l'écart, entre valeurs calculée et expérimentale, indiqué par ΔI.

Soluté	$\Delta I \leqslant 10$	$\Delta I \leqslant 20$	$\Delta I \leqslant 30$
Aromatiques	75	90	95
Cyclohexane	71	92	97
Formiates	60	80	82
Acétates	60	78	84
Ethers	70	88	91
Tétrachlorure	79	90	96
Chloroforme	35	51	77
Chlorure de méthylène	45	72	85
Cétones	53	68	82
Alcools	40	60	80
Propionates	50	70	80

Au total, une centaine de solvants chromatographiques ont été testés pour une cinquantaine de solutés appartenant à diverses familles chimiques, plusieurs milliers de couples soluté-solvant ont été ainsi étudiés. Il faut noter que la principale difficulté à l'extension du nombre de solutés réside dans la connaissance des valeurs des tensions de vapeur aux températures utilisées en CGL. Les tables que nous avons principalement utilisées sont celles de DREISBACH (47) pour les hydrocarbures et les dérivés chlorés et celle de JORDAN (48) pour les autres composés.

Dans le tableau 9 nous donnons un bilan global permettant d'apprécier la fiabilité de la méthode. On voit que dans la majorité des cas, le calcul permet de retrouver la valeur expérimentale avec un écart inférieur à 1%. Notons que l'on s'accorde généralement pour admettre la valeur de 0,5% comme précision sur la détermination des indices de rétention. Le taux d'insuccès, nombre de solvants pour lesquels l'écart entre valeurs calculée et expérimentale est supérieur à 3%, est variable selon les composés mais ne dépasse pas vingt pour cent.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec les hydrocarbures aromatiques et les composés peu polaires tels que le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone et les éthers.

Les plus décevants sont dus à des solutés tels que le chlorure de méthylène et les cétones.

Pour les alcools, nous avons dû établir deux catégories de solvants. Ceux capables de former des liaisons hydrogène avec les alcools répondent aux valeurs (1) de α et de β. Pour les autres solvants on doit utiliser les valeurs (2).

Dans les Tableaux de l'Annexe 7 nous donnons des exemples numériques permettant de juger plus exactement la méthode. Afin de ne pas alourdir exagérément notre texte, nous nous sommes contenté de donner les résultats pour deux composés d'une série. Il y a d'ailleurs généralement assez peu de différence sur la précision des déterminations entre les composés d'une même famille chimique.

G. COMPARAISON DE P^* ET DES CARACTERES APOLAIRES, DONNEUR D'ELECTRONS ET ACCEPTEUR D'ELECTRONS D'UN SOLVANT

Nous avons, pour la majorité des solvants étudiés, calculé les fractions de rétention selon la méthode de BROWN (36)(37)(38). Les solutés de référence choisis sont l'hexane, l'éthanol et la butanone, produits ayant des points d'ébullition voisins.

Les courbes montrent que les divers caractères d'un solvant sont approximativement décrits par la polarité P^*.

En général, les points représentatifs se répartissent dans une zone relativement étroite du diagramme.

Le caractère apolaire F_n est ainsi égal en moyenne à :

$$F_n = 0,47 - 0,0056\ P^* \qquad \text{à } \pm 0,06$$

Le caractère donneur d'électrons peut être estimé à :

$$F_A = 0,0044\ P^* + 0,07 \qquad \text{à } \pm 0,06$$

Le caractère accepteur des solvants varie assez peu. Sa valeur est approximativement de :

$$F_D = 0,0013\ P^* + 0,43 \qquad \text{à } \pm 0,04$$

Quelques solvants échappent aux règles ci-dessus. Certains possèdent un caractère accepteur d'électrons important tels

- le silicone FS 1265 (n° 21) ($F_D = 0,68$)
- le zonyl E - 7 (n° 35) ($F_D = 0,72$)
- le XF 1150 (n° 54) ($F_D = 0,60$)

D'autres par contre présentent un caractère donneur d'électrons prédominant. Il s'agit du :

- Sorbitol (n° 55) (F_A = 0,79)
- Diglycérol (n° 82) (F_A = 0,73)
- Quadrol (n° 59) (F_A = 0,52)
- Hyprose SP 80 (n° 69) (F_A = 0,56)

Pour ces sept solvants, les calculs donnent souvent des résultats décevants. Aussi les avons-nous affectés du signe D (déconseillé) dans le Tableau général de l'Annexe n° 5.

Il semble donc que la méthode de calcul des indices de rétention ne soit valable que pour les solvants dont les trois caractères F_n, F_A et F_D peuvent être estimés par les relations ci-dessus.

Il existe quelques autres solvants pour lesquels les calculs conduisent à des valeurs erronées des indices et qui possèdent des fractions de rétention proches des valeurs calculées. On peut citer dans cette catégorie le succinate de diéthylène glycol et le sébaçate d'éthylène glycol.

Ces solvants étant très polaires, on peut penser à l'existence de phénomènes d'adsorptions secondaires dont nous verrons dans le chapitre suivant le rôle considérable. Leurs importances ne pouvant être évaluées qu'à l'aide de méthodes assez élaborées, il n'est pas aisé d'en estimer exactement les effets au seul examen des valeurs de rétention, surtout lorsque celles-ci sont relevées dans la littérature.

Dans le Tableau n° 10 nous avons inscrit les écarts ΔI pour les 10 solvants qui n'acceptent pas toujours notre méthode de calcul des indices de rétention.

Pour les solvants à caractère accepteur d'électrons prédominant, les indices de rétention expérimentaux sont supérieurs aux valeurs

calculées pour les cétones et les esters. Les dérivés chlorés tel le chloroforme ont par contre un indice de rétention calculé supérieur à l'expérimental.

La valeur calculée pour le cyclohexane sur le zonyl E-7 est également supérieure à l'expérimentale. Pour les autres solvants de cette catégorie les déterminations sont correctes.

Les valeurs des indices de rétention expérimentales sont supérieures aux valeurs calculées pour la majorité des solutés étudiés sur les solvants possédant un caractère donneur d'électron prédominant. Seul le toluène échappe à cette règle.

La valeur de ΔI varie considérablement avec la nature du soluté, elle est maximum pour les alcools.

Pour les trois autres solvants cités aucune règle ne peut être dégagée de la comparaison entre valeurs calculées et expérimentales. Pour le tétrachlorophtalate de dibutyle, les indices calculés sont corrects pour le cyclohexane, les aromatiques, les éthers et les alcools. Ils sont supérieurs aux valeurs expérimentales dans les autres cas. Une situation similaire se rencontre pour le sébaçate d'éthylène glycol mis à part les alcools pour lesquels ΔI est positif.

Le succinate de diéthylène glycol est un des solvants les plus polaire que nous avons rencontrés. Les indices calculés sont généralement différents d'une quarantaine d'unités de la valeur expérimentale. Le sens de cette variation est positif pour les composés peu polaires qui peuvent être soumis à une adsorption sur le film gaz-liquide.

Il faut également mettre quelquefois en cause la précision de la détermination de la valeur k.

Par exemple, les valeurs des volumes de rétention spécifiques du SORBITOL, publiées par Mc REYNOLDS (46), sont les suivantes :

n-hexane	0,1 ml
n-octane	0,5 ml
n-décane	1,7 ml
n-dodécane	5,7 ml
n-tétradécane	18,5 ml

Un seul chiffre significatif est donc fourni pour le volume de rétention de l'hexane. Il en résulte une grande imprécision sur la détermination de k. Cette dernière valeur est ainsi trouvée égale à 0,00350 si elle est calculée entre le n-octane et le n-hexane, et à 0,00283 lorsque les deux alcanes de référence sont le n-tétradécane et le n-hexane. Nous rappelons que généralement la valeur de k est relativement indépendante du choix des alcanes de référence.

Une situation analogue se rencontre pour tous les solvants qui solubilisent très peu les composés apolaires, ainsi que le montrent les valeurs suivantes :

Solvants	V_g de l'hexane	k_{C8-C6}	k_{C14-C6}
SORBITOL	0,1	0,00350	0,00283
DIGLYCEROL	0,2	0,00272	0,00252
SUCCINATE DE DIETHYLENE GLYCOL	0,8	0,00209	0,00203

EXEMPLE DE CALCULS N° 3

DETERMINATION DE LA POLARITE P^*

Dans ce cas, outre les alcanes normaux, il est nécessaire d'introduire le benzène.

Si par exemple les distances de rétention réduites lues sur le chromatogramme, à la température de 100°, sont :

20,0 mm pour le n-Hexane
38,0 mm pour le n-Heptane
65,0 mm pour le Benzène
72,2 mm pour le n-Octane

Le facteur k, déterminé comme précédemment indiqué, a pour valeur :

$$k = \frac{1}{100} \log \frac{38}{20} = 0{,}00279$$

L'indice de rétention du benzène est :

$$I_B = \frac{1}{0{,}00279} \log \frac{65}{20} + 600 = 783$$

La valeur de Γ *pour le benzène est :*

$$\Gamma = k°(I°-600) - k(I-600) = 0{,}00365(637-600) - 0{,}00279(783-600)$$

$$\Gamma = -0{,}375$$

La valeur de Γ_{ap} *est :*

$$\Gamma_{ap} = (I° - 600)(k° - k) = 0{,}032$$

La valeur de Γ_{pol} *est :*

$$\Gamma_{pol} = k\,(I° - I) = -0{,}407$$

d'où :

$$P^* = 40{,}7$$

TABLEAU N° 10 - ETUDE DES ECARTS ENTRE INDICES DE RETENTION CALCULES ET EXPERIMENTAUX

$$\Delta I = I_{exp} - I_{calc}$$

		Cyclohexane	Toluène	Chloroforme	Butanone	Acétate de Propyle	Formiate de Propyle	Ether propylique	Propanol-1
Solvants accepteurs	F_D								
ZONYL E-7	0,72	-31		-96	174	162	133	40	
SILICONE FS 1265	0,68			-43	224	139	128		43
XF 1150	0,60				110	64	55		
Solvants donneurs	F_A								
SORBITOL	0,79		-35				57		274
DIGLYCEROL	0,73	50			46	37	105	46	283
HYPROSE SP-80	0,56				86	82	59	39	175
QUADROL	0,52			31	81	67		31	
Solvants divers	P*								
SEBAÇATE D'ETHYLENE GLYCOL	75,6			-66	-68	-44	-49		61
SUCCINATE DE DIETHYLENEGLYCOL	111,6	51	42	-45	-39	48	45	59	
TETRACHLORO PHTALATE DE DIBUTYLE	48,0			-35	-42	-41	-43		

TABLEAU N° 11 - PRINCIPALES FORMULES ET CORRESPONDANCES

Quantité	Méthode I	Méthode II	Correspondances (lorsque le solvant admet les deux méthodes)
Polarité d'un solvant	P (X) k (XI)	P^* (XXIII) k (XI)	$P^* = 100A_B - 100k°(I_B°-B_B) + P(I_B°-B_B)10^{-3}$
Polarité d'un soluté	a (XVIII)	α^* (XXIV) β	$\alpha^* = \frac{B_X - I_X°}{100\ (I_B° - B_B)}$ $\beta = \frac{(I_X° - B_X)\ A_B}{I_B° - B_B} - A_X$
Calcul de Γ	$\Gamma = k°(I°-600) - k(I-600)$ (XVII)	$\Gamma = \Gamma_{ap} + \Gamma_{pol}$ $\Gamma_{ap} = (I°-600)(k°-k)$ (XXI) $\Gamma_{pol} = k\ (I° - I)$ (XXII)	$A = -100\ \alpha\ A_B - \beta$ $B = I_X° + 100\ \alpha\ (I_B° - B_B)$
Relation entre Γ et P	$\Gamma = a\ (P - P')$ (XVIII)	$\Gamma = \Gamma_{ap} + \alpha^* P^* + \beta$	
Formule de calcul des indices de rétention	$I = \frac{A}{k} + B$	$I = I° - \frac{\alpha^* P^* + \beta}{k}$	

POLARITE ET ADSORPTIONS SECONDAIRES

Il n'est pas dans notre but de faire ici une description complète des phénomènes d'adsorptions secondaires que l'on rencontre en C.G.L. Ce sujet a été traité en détail au Laboratoire de Chimie Analytique par M. CAZENAVE dans le cadre d'une thèse de troisième cycle (8) réalisée sous notre responsabilité.

Nous avons, dans la première partie de ce texte, examiné la nature des adsorptions; dans ce chapitre nous nous limiterons à l'examen de leurs influences sur la polarité d'une colonne chromatographique et sur la connaissance théorique des valeurs de rétention.

Nous rappelons que tout phénomène d'adsorption sur film gaz-liquide ou sur support provoque une augmentation du volume de rétention. Celui-ci ne peut alors plus être assimilé à la valeur :

$$V_g = \frac{273\ R}{\gamma^\circ\ P^\circ\ M_g}$$

Aussi notons-nous V_g^* le volume de rétention expérimental.

Nous avons précédemment montré (page 10) que dans un cas tout à fait général on devait écrire :

$$V_g^* = V_g + V_{g_L} + V_{g_S}$$

où V_{gL} et V_{gS} sont les parties de V_g^* dues à l'adsorption sur le film gaz-liquide et à l'adsorption sur le support.

Dans le Tableau n° 13 on trouvera quelques exemples numériques montrant les valeurs respectives de V_g, V_{g_L} et V_{g_S} pour divers solutés sur le β,β' thiodipropionitrile et le carbowax 20000. Les techniques utilisées pour séparer ces grandeurs sont exposées dans la thèse de P. CAZENAVE (8) ainsi que dans les publications (17) et (18)

A. L'ADSORPTION SUR SUPPORT

Nous savons qu'elle est due à la formation de liaisons hydrogène entre le soluté et les sites actifs de certains supports. Elle touche donc principalement les solutés mal solubilisés par le solvant et qui de plus sont capables de former de telles liaisons. Le cas le plus typique de cette adsorption est celui des alcools chromatographiés sur le squalane avec un support tel que le chromosorb P. La force de l'adsorption est alors telle que la déformation des pics rend pratiquement inutilisables les chromatogrammes obtenus.

Un autre cas où ce type d'adsorption peut se rencontrer est celui où le solvant est déposé en très faible quantité sur le support. La bonne solubilisation du soluté n'évite alors toujours pas l'apparition de l'adsorption. Nous extrayons du travail de P. CAZENAVE les valeurs suivantes des volumes de rétention spécifiques du méthanol à 100°C sur le ββ' thiodipropionitrile, solvant très polaire.

TABLEAU N° 13 - VOLUMES DE RETENTION ET ADSORPTIONS

1 - Cas d'une colonne chromatographique renfermant 5% de carbowax 20.000 sur du chromosorb P. Les valeurs ci-dessous ont été déterminées à 120°C.

	V_g^* (ml)	V_{gL} (ml)	V_{gS} (ml)	V_g (ml)	V_g/V_g^*
n- hexane	3,30	1,2	0	2,1	0,64
n- octane	10,8	4,5	0	6,3	0,58
benzène	17,6	0	0	17,5	1
Ethyl benzène	47,7	0	0	48	1
Méthanol	10,8	0	1	9,8	0,91
Propanol-1	23,3	0	1,4	21,9	0,93
Acétone	8,3	0	0,8	7,5	0,90

2 - Cas d'une colonne chromatographique renfermant 5% de β,β' thiodipropionitrile sur du chromosorb P. Les valeurs ci-dessous ont été déterminées à 100°C.

	V_g^* (ml)	V_{gL} (ml)	V_{gS} (ml)	V_g (ml)	V_g/V_g^*
n- hexane	2,7	1,8	0	0,92	0,34
n- heptane	5,6	4,6	0	1,46	0,26
benzène	27,6	3,8	0	24,2	0,88
Ethyl benzène	80	24	0	56	0,70
méthanol	24,2	0,8	3,4	20	0,83
propanol-1	49,6	2,4	8,7	36,4	0,73
butanone	46,4	2,7	5,6	37,2	0,80
heptanone-2	206	81	0	121	0,59

TABLEAU N° 14

% d'imprégnation	2,5 %		5 %	
Support	Chromosorb P	P.T.F.E.	Chromosorb P	P.T.F.E.
V_g^* (ml)	30,4	18,4	24,2	19,8
I	835	769	906	877

Parallèlement, on observe des valeurs supérieures des indices de rétention sur le chromosorb P.

Les alcanes ne pouvant pas former de liaisons hydrogène, la valeur de k n'est pas sensible à l'adsorption sur le support.

De même, le benzène n'étant pratiquement pas touché par cette adsorption, le paramètre P^* ne peut pas traduire l'influence du support sur les valeurs de rétention.

Il en résulte que le calcul des indices de rétention par la relation :

$$I = I° - \frac{\alpha^* P^* + \beta}{k}$$

ne peut donner de résultats satisfaisants qu'en l'absence de toute interaction entre le support et le soluté.

Ce fait peut expliquer les écarts entre valeurs calculées et expérimentales pour des solutés tels que les alcools, les cétones, les dérivés chlorés ...

Les conséquences de cette adsorption peuvent être réduites en suivant quelques règles dictées en grande partie par le bon sens :

- Eviter les supports trop actifs tels le chromosorb P ou le firebrick en particulier pour les solvants peu polaires.

- Eviter les taux d'imprégnation inférieurs à 10%. Cette règle vient à l'encontre d'une mode récente tendant à réduire ce taux afin de gagner sur le temps de l'analyse.

- Eviter la chromatographie de composés actifs, tels les alcools ou les cétones sur des solvants apolaires.

B. L'ADSORPTION SUR LE FILM GAZ-LIQUIDE

Nous l'avons vu précédemment, cette adsorption atteint les solutés mal solubilisés par le solvant. Elle est d'autant plus importante que la surface du film gaz-liquide est grande. Cette surface étant celle du support imprégné, on conçoit qu'elle augmente rapidement lorsque la quantité de solvant diminue.

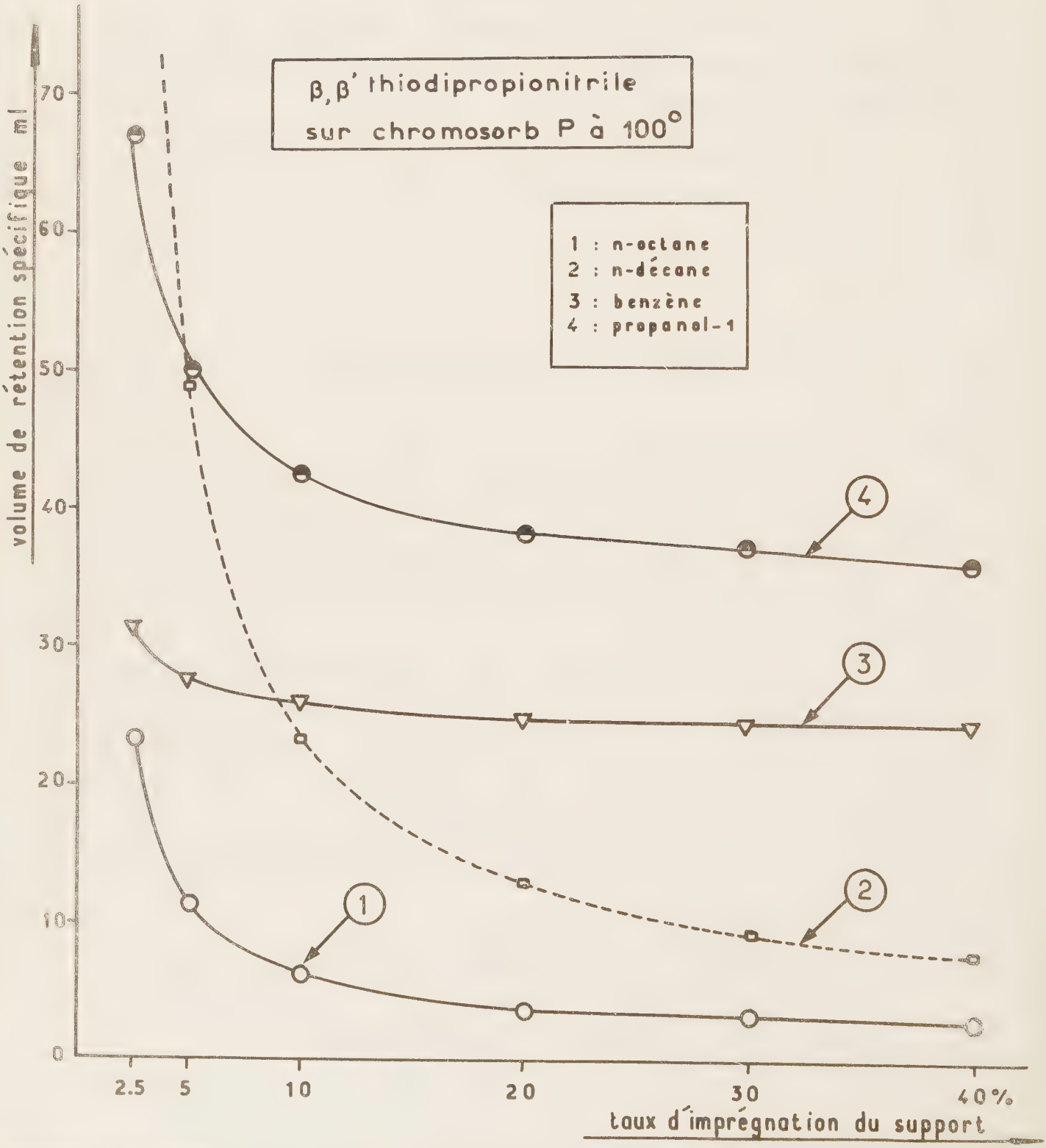
En effet, un grain de support renferme de nombreuses anfractuosités. Il en résulte une surface assez importante (de l'ordre de 4 m^2/g pour le chromosorb P). Les dimensions de ces cavités étant très faibles, une petite quantité de solvant suffit à faire décroître considérablement la surface du support imprégné.

L'adsorption sur le film étant fonction de la solubilité du soluté, on comprend aisément

- qu'elle diminue lorsque la température augmente.

- qu'elle est d'autant plus importante que dans la colonne chromatographique la tension de vapeur du soluté est faible.

FIGURE N°5 _ VARIATION DE V_g AVEC Π _



Les effets les plus spectaculaires de cette adsorption sont observés pour les couples alcanes-solvants polaires. Ainsi sur le β,β' thiodipropionitrile, le volume de rétention spécifique du n-hexane à 100° passe de 6,9 ml pour une imprégnation de 2,5% en solvant à 1,2 ml pour un taux de 30%. Le volume de rétention spécifique est donc multiplié par plus de 5 alors qu'en l'absence d'adsorption cette valeur est constante. D'autres exemples sont donnés dans le Tableau 13.

Les indices de rétention utilisant les n-alcanes comme étalons, on comprend que ces valeurs soient très touchées par l'adsorption sur film. C'est ainsi,comme le montre la figure 6, que l'indice du benzène sur β,β' thiodipropionitrile passe de 835 pour un taux d'imprégnation de 2,5% à 1259 pour une colonne chargée à 40%. Le benzène n'étant que très peu touché par cette adsorption, on voit que l'augmentation de son indice est pratiquement uniquement due à l'augmentation du volume de rétention des n-alcanes.

*Action de l'Adsorption sur Film sur les paramètres k et P**

P. CAZENAVE a montré que le volume de rétention spécifique expérimental V_g^* est lié au taux d'imprégnation du support par une loi linéaire du type :

$$V_g^* = V_g + \frac{a'}{\pi}$$

Le paramètre a' est donc une mesure de l'absorbabilité du soluté sur le film gaz-liquide pour un solvant chromatographique donné. La figure n° 7 permet de vérifier cette relation.

Dans ces conditions, on voit que :

$$k = \frac{1}{100(z-6)} \log \frac{V^*_{g(z)}}{V^*_{g(Z)}} = \frac{1}{100(z-6)} \log \frac{V_{g(z)} - a'_z/\pi}{V_{g(Z)} - a'_Z/\pi}$$

L'indice de rétention du benzène, comme d'ailleurs celui de tout autre composé, s'exprime donc par :

$$I_B = \frac{1}{k} \log \frac{V_{g(B)} - a'_B/\pi}{V_{g(Z)} - a'_Z/\pi} + 600$$

D'où le calcul de la polarité posée égale à :

$$P^* = -100\ k\ (I_B - I_B^\circ)$$

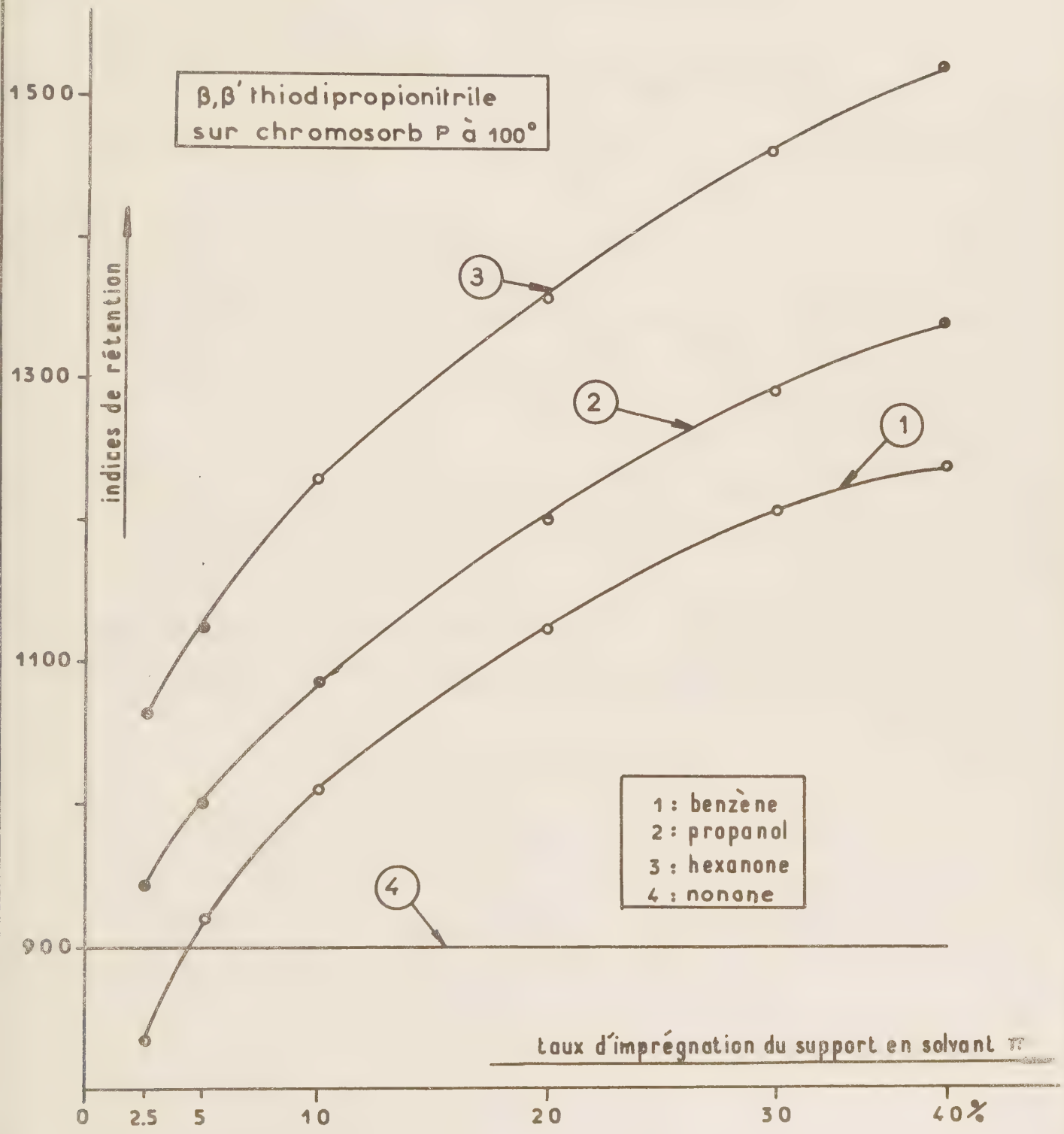
La valeur de "a'" pour le benzène est faible et peut être négligée pour des solvants de polarité moyenne tel le polyéthylène glycol 20 000.

TABLEAU N° 15 - VALEUR DE k ET P^* POUR LE THIODIPROPIONITRILE A 100°

π	Support	k	P^*
2,5	Chromosorb P	0,00320	63,4
2,5	Fluoropak 80	0,00293	66,8
5	Chromosorb P	0,00317	79,5
5	Fluoropak 80	0,00239	78,4
10	Chromosorb P	0,00279	104,3
20	Chromosorb P	0,00247	119,7
30	Chromosorb P	0,00200	114,2
40	Chromosorb P	0,00199	123,8

Le Tableau 15 montre l'effet de l'adsorption sur film sur les valeurs de k et P^*. On voit que l'augmentation de la surface du film provoque une augmentation de k et une diminution de P^* selon des lois assez différentes. Pour des taux d'imprégnation faibles (inférieures à 10%), k varie assez peu alors que P^* subit des variations beaucoup plus considérables. L'effet inverse est constaté pour les fortes valeurs des taux d'imprégnation.

FIGURE N° 6 _ VARIATION DES INDICES AVEC Π_



Influence de l'Adsorption sur Film sur le Calcul des Indices de Rétention

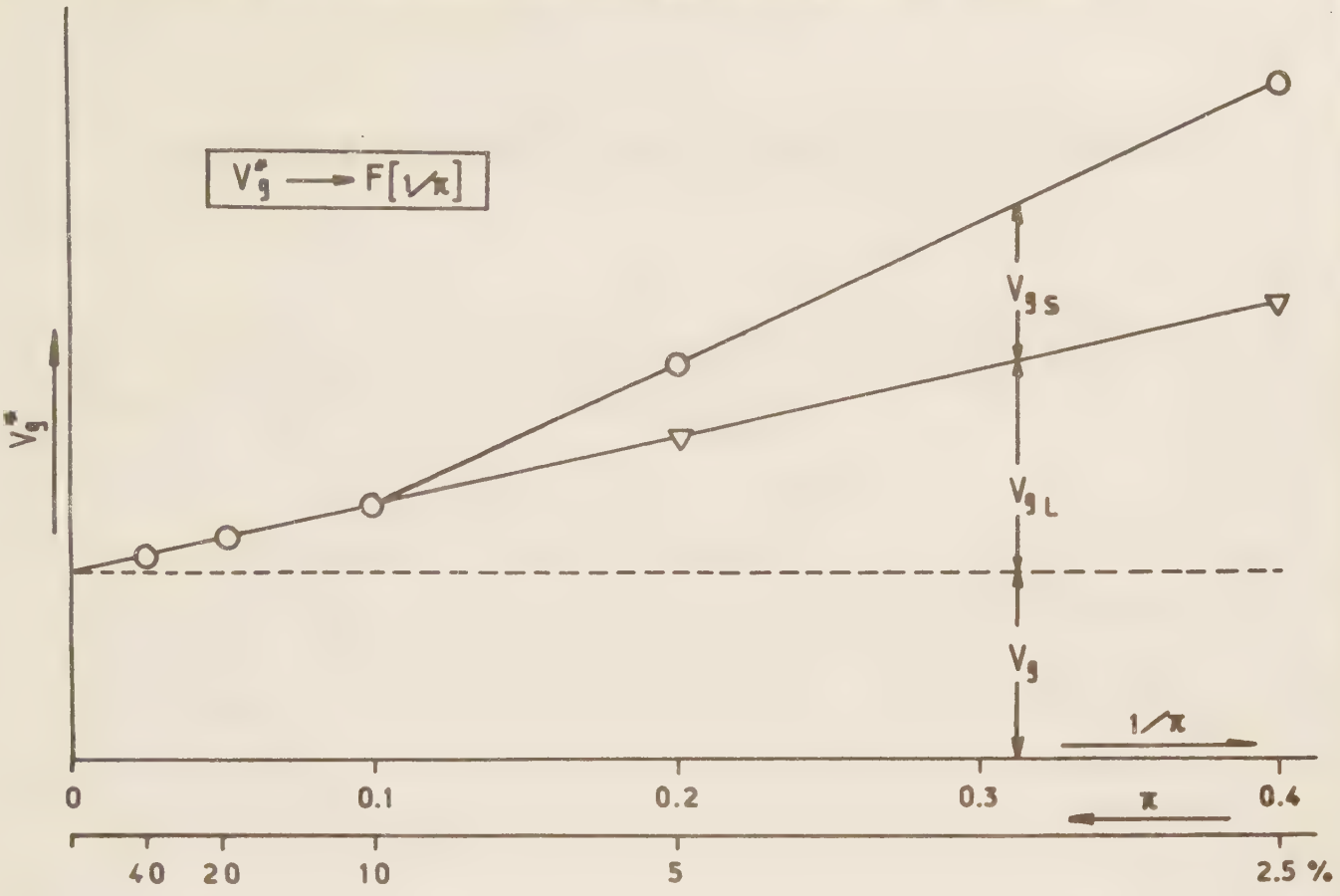
L'adsorption sur film ne semble avoir que peut d'influence sur le calcul des indices de rétention par la relation :

$$I_X = I_X^\circ - \frac{\alpha P^* + \beta}{k}$$

Le fait que les valeurs de k et de P^* soit assez représentatives de l'adsorption permet de tenir compte de ce phénomène dans les calculs. Par exemple, les valeurs des indices de rétention calculées pour le polyéthylène glycol 20000 et pour des taux d'imprégnation de 2,5% à 30%, ne présentent pas des écarts, par rapport aux valeurs expérimentales, supérieurs à ceux généralement observés.

Nous devons toutefois souligner que le phénomène d'adsorption sur film est encore relativement méconnu. De plus, la longueur des expériences nécessaires à sa mise en évidence, qui demande une étude comparative de très nombreuses colonnes, n'a permis jusqu'ici que des déterminations forcément limitées à un petit nombre de solvants et de solutés. Aussi nos conclusions doivent être considérées comme des indications de tendance et ne sauraient être définitives.

FIGURE N°7 — LES ADSORPTIONS EN C.G.L.-



▽ : VALEUR DE V_g^{ms} LORSQUE LE SUPPORT EST DU P.T.F.E.

○ : VALEUR DE V_g^{ms} LORSQUE LE SUPPORT EST DU CHROMOSORB' P.

$$V_g^{ms} = V_g + V_{gS} + V_{gL}$$

V_g : VOLUME DE RETENTION DU A LA SOLUBILISATION

V_{gS} : VOLUME DE RETENTION DU A L'ADSORPTION SUR SUPPORT

V_{gL} : VOLUME DE RETENTION DU A L'ADSORPTION SUR LE FILM

$$V_{gL} = \frac{a'}{\pi}$$

les adsorptions avec les solvants polaires

	ADSORPTION SUR SUPPORT	ADSORPTION SUR LE FILM
ALCANES	NULLE	TRES FORTE
AROMATIQUES	TRES FAIBLE	TRES FAIBLE
ALCOOLS	TRES FORTE	TRES FAIBLE
CETONES	FAIBLE	FAIBLE

- V -

PROPOSITIONS POUR UNE NOUVELLE ECHELLE D'INDICES DE RETENTION

Les indices de rétentinn de KOVATS utilisant les alcanes normaux comme solutés de référence sont,ainsi que nous venons de le voir, très affectés par l'adsorption sur le film gaz-liquide. Il en résulte que pour les solvants polaires la valeur de l'indice d'un composé est fonction de la surface du film, c'est-à-dire :

- de la nature du support,
- du taux d'imprégnation du support en solvant.

Un autre fait empêche que, toujours sur les solvants polaires, les indices de KOVATS soient d'une utilisation commode. Les volumes de rétention des n-alcanes sont d'autant plus faibles que le solvant est polaire, par contre, ceux des solutés polaires augmentent. Il s'en suit que pour un solvant polaire, il est souvent matériellement impossible d'injecter en même temps que le soluté deux alcanes dont les pics soient proches du sien. On conçoit, par exemple, qu'il n'est pas possible d'injecter à 100° le tétradécane (dont le point d'ébullition est de 254°) et le pentadécane (Pe 271) en même temps que le butanol dont l'indice de rétention est de 1410 sur le β,β' oxidipropionitrile. La détermination des indices demande donc des extrapolations souvent peu compatibles avec la précision.

Aussi n'est-il pas étonnant, bien que les raisons n'en aient pas toujours été clairement définies, que plusieurs autres séries de référence aient été proposées. En particulier, MAUME (25) utilise les n-alcools primaires à partir de l'éthanol. Les esters d'acide gras sont proposés par WOLFF (92).

L'utilisation de ces séries de composés polaires donne de bons résultats sur les solvants polaires. Par contre, sur les solvants apolaires, l'adsorption sur le support nuit à leur utilisation.

Une seule série de composés paraît pouvoir servir d'étalon tout au long de l'échelle de polarité. Il s'agit des HYDROCARBURES AROMATIQUES qui sont fort peu touchés par les adsorptions sur support ou sur film gaz-liquide.

Cette série n'a jamais été proposée car pour elle, la loi liant log $(V_R^\circ)'_{A_R}$ au nombre d'atomes de carbone de la chaîne n'est pas linéaire. Par contre, nous avons constaté que celle liant le logarithme du volume de rétention réduit à notre indice I° est d'une bonne linéarité pour la série benzène, toluène, éthylbenzène, propyl benzène ... Nous rappelons que les indices I° sont uniquement déterminés à partir des pressions de vapeur des composés par la relation XV. Il est donc équivalent de tracer les droites log $(V_R^\circ)'_{A_R} \rightarrow f\,(I^\circ_{A_R})$ ou log $(V_R^\circ)'_{A_R} \rightarrow f\,(\log P^\circ_{A_R})$.

I - DEFINITION D'UNE NOUVELLE ECHELLE D'INDICES DE RETENTION

Il est alors possible de définir un indice I' par rapport à la série des hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale linéaire par :

$$I'_X = \frac{1}{k'} \log \frac{(V_R^\circ)'_X}{(V_R^\circ)'_{A_R}} + I^\circ_{A_R}$$

avec évidemment :

$$k' = \frac{1}{I^\circ_{A'_R} - I^\circ_{A_R}} \log \frac{(V_R^\circ)'_{A_R}}{(V_R^\circ)'_{A'_R}}$$

Formules dans lesquelles les indices A_R et A'_R se rapportent à deux n-alkyl benzène.

TABLEAU N° 16. - INDICES DE RETENTION I ET I' SUR THIODIPROPIONITRILE A 100°

Taux d'imprégnation		2,5 %	5 %	10 %	20 %	40 %
n-Heptane	I = I°	700	700	700	700	700
	I'	464	329	215		
n-Octane	I = I°	800	800	800	800	800
	I'	586	466	350	356	
n-Nonane	I	900	900	900	900	900
	I'	700	607	489	489	450
Benzène	I	835	919	1011	1120	1259
	I'= I°	637	637	637	637	637
Ethanol	I	862	928	1010	1116	1241
	I'	664	645	634	625	614
Butanone	I	924	990	1090	1196	1348
	I'	735	736	734	727	736
k		0,00320	0,00317	0,00279	0,00247	0,00199
k'		0,00362	0,00323	0,00305	0,00294	0,00277

II - RELATIONS ENTRE LES DEUX ECHELLES

a. Relation entre k et k'

L'indice de rétention de KOVATS du benzène est :

$$I_B = \frac{1}{k} \log \frac{(V_R^\circ)'_B}{(V_R^\circ)'_Z} + 600$$

d'où

$$\log (V_R^\circ)'_B = k\,(I_B - 600) + \log (V_R^\circ)'_Z$$

Dans la nouvelle échelle, l'indice I' de l'hexane, Z, est :

$$I' = \frac{1}{k'} \log \frac{(V_R^\circ)'_Z}{(V_R^\circ)'_B} + 637$$

d'où

$$\log (V_R^\circ)'_B = -k'\,(I'_Z - 637) + \log (V_R^\circ)'_Z$$

Il en résulte donc que :

$$\frac{k}{k'} = \frac{637 - I'_Z}{I_B - 600}$$

b. Relation entre I et I' pour un soluté quelconque X

De la même manière, on peut écrire pour un soluté X :

$$\log (V_R^\circ)_X = k\,(I_X - 600) + \log (V_R^\circ)'_Z$$

$$\log (V_R^\circ)_X = k'(I'_X - 637) + \log (V_R^\circ)'_B$$

d'où

$$I' = \frac{k\,(I - 600)}{k'} + I'_Z$$

III - EXEMPLE D'UTILISATION

Dans le Tableau 16 nous avons rassemblé les valeurs des indices I et I' de divers composés sur le β,β' thiodipropionitrile imprégné à divers taux sur le chromosorb P. On constate qu'à l'inverse des valeurs I, seuls les composés sensibles à une adsorption ont un indice I' qui varie avec le taux d'imprégnation.

Ainsi qu'il est normal ce sont les n-alcanes qui possèdent les indices I' les moins stables alors que dans l'échelle de KOVATS la valeur de I est constante. C'est ainsi, par exemple, que l'indice I' du nonane passe de 700 pour 2,5% de solvant à 450 pour une imprégnation de 40%. L'adsorption se traduit donc par une augmentation de I' due à l'augmentation du volume de rétention du soluté touché par l'adsorption.

L'indice du méthanol pour lequel nous avons relevé une légère adsorption sur support varie de 664 à 614. On remarque que la modification de I' est surtout sensible aux faibles charges en solvant.

La butanone qui n'est par contre touchée par aucune des adsorptions possède un indice I' constant alors que son indice I de KOVATS accuse une variation de 424 unités.

IV - CONCLUSIONS

Le remplacement des alcanes normaux par les n-alkyl benzène permet d'obtenir des valeurs constantes d'indices de rétention pour les composés non soumis à une adsorption.

La variation de l'indice I' est donc véritablement symptomatique d'une adsorption touchant le composé considéré.

Par ailleurs, les aromatiques étant bien solubilisés par tous les solvants chromatographiques, un petit nombre de composés suffit pour le calcul de I' sans extrapolation excessive.

L'échelle des indices I' présente donc de nombreux avantages sur celle de KOVATS. Cette dernière échelle étant toutefois fort utilisée et ayant donné lieu à la constitution de fichiers importants, son remplacement peut soulever de nombreux problèmes.

Pour cette raison, il ne nous est pas paru possible d'utiliser l'échelle I' dans notre exposé. Nous souhaitons simplement permettre l'ouverture de discussions permettant de donner enfin à la chromatographie gaz-liquide une échelle d'unité unique, cohérente et sûre.

EXEMPLE DE CALCUL N° 4

DETERMINATIONS DES INDICES DE RETENTION I ET I'

Sur une colonne chromatographique renfermant du phtalate de dioctyle imprégné sur du chromosorb P, on a effectué l'analyse d'un mélange d'hydrocarbures et de cétones.

Connaissant les distances de rétention réduites d'_r, *deux méthodes permettent d'atteindre les indices I et I'.*

On peut tout d'abord utiliser les relations :

$$I_x = 100 \frac{\log d'_{r(x)} - \log d'_{r(z)}}{\log d'_{r(z+1)} - \log d'_{r(z)}} + 100\,z$$

$$I'_x = \frac{1}{I^\circ_{A_{(R+1)}} - I^\circ_{A_R}} \frac{\log d'_{r(x)} - \log d'_{r(A_R)}}{\log d'_{r(A_R+1)} - \log d'_{r(A_R)}} + I^\circ_{A_R}$$

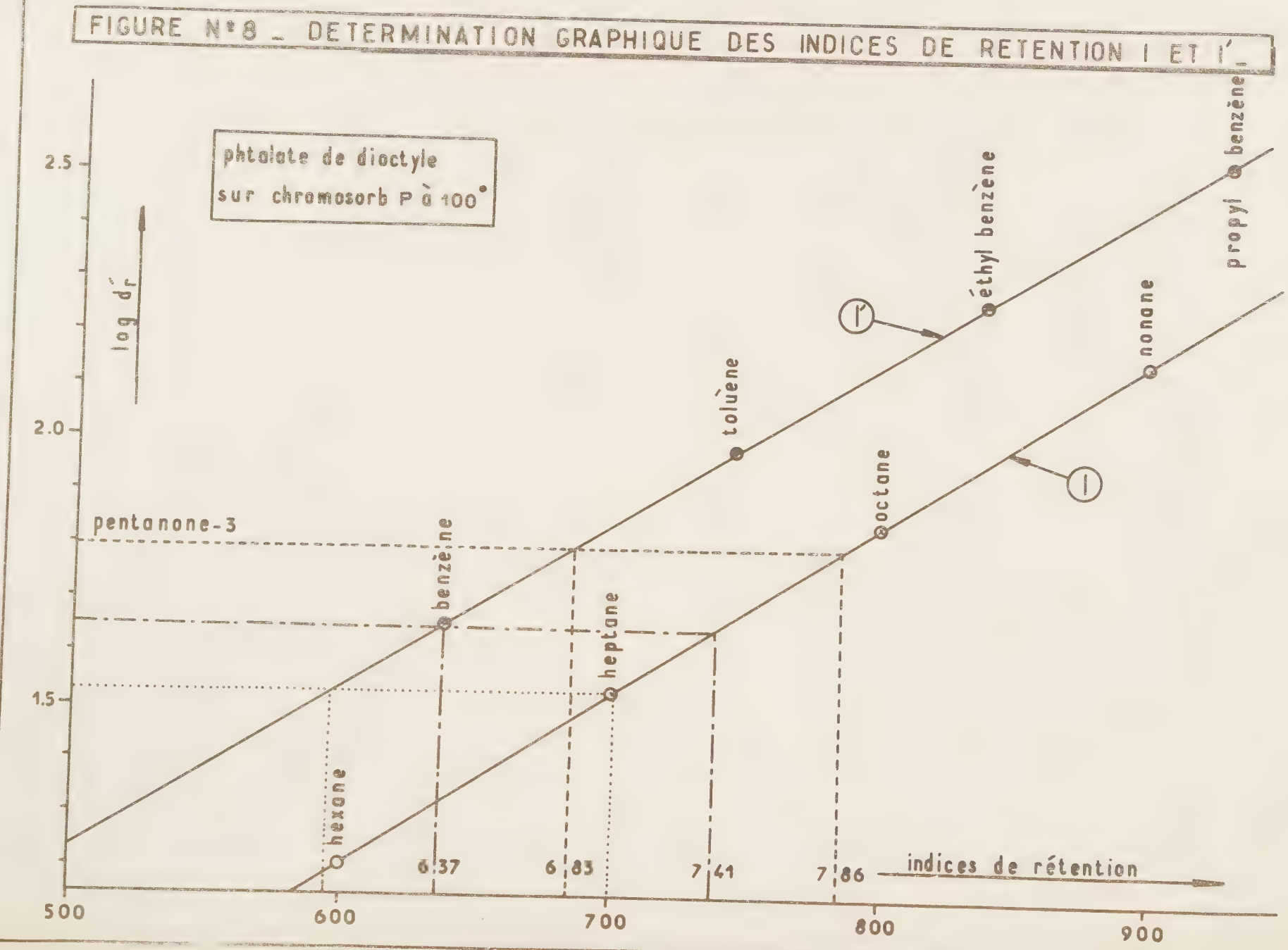
Ou utiliser une méthode graphique comme l'indice la figure 8.

Pour déterminer I, on trace la droite log $d'_{r(z)}$ *en fonction de la quantité 100z. On lit par la suite l'indice correspondant à la valeur du log* $d'_{r(x)}$ *d'un composé quelconque.*

Pour connaître I' on agit de même en prenant pour étalon les aromatiques à chaîne latérale linéaire.

Ces méthodes graphiques permettent un gain de temps considérable par rapport aux calculs classiques. La précision n'est pratiquement pas touchée, les valeurs pouvant être déterminée à une unité près.

FIGURE N°8 _ DETERMINATION GRAPHIQUE DES INDICES DE RETENTION I ET I'



Pour notre exemple, les déterminations graphiques conduisent aux valeurs suivantes de I et I' :

	d'_r (mm)	log d'_r	I	I'
n-Hexane	16,0	1,204	600	487
n-Heptane	33,5	1,525	700	594
n-Octane	69,2	1,840	800	699
Benzène	45,2	1,655	741	637
Pentanone-3	62,5	1,796	786	683
Toluène	96,0	1,982	845	744
Hexanone-3	113,5	2,055	868	770
n-Nonane	140,7	2,148	900	801
Ethyl-benzène	184,0	2,263	934	839
p-Xylène	199,0	2,299	945	852
Heptanone-3	233,5	2,368	967	874
Cumène	275,0	2,439	989	897
Propyl-benzène	341,5	2,533	1018	930

Les valeurs soulignées sont celles qui sont fixées par les conventions de l'établissement de l'échelle d'indice de rétention.

troisième partie

les colonnes chromatographiques composites

LES COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES COMPOSITES

Le nombre toujours croissant de solvants chromatographiques, utilisés en chromatographie gaz-liquide, pose à l'utilisateur de délicats problèmes de choix. Cette prolifération est très certainement liée autant à l'empirisme régnant actuellement dans cette technique qu'aux multiples problèmes particuliers de séparation qui se pose à l'analyste.

Une simplification serait évidemment souhaitable. Un tel but peut être certainement atteint par la réalisation de colonnes chromatographiques composites.

On appelle colonne composite une colonne renfermant plusieurs solvants, généralement deux. Elles peuvent être réalisées de trois manières différentes :

a) Réunion de colonnes de longueur différente renfermant chacune un solvant différent.

b) Mélange de supports préalablement imprégnés de solvant différent.

c) Mélange de solvants chromatographiques avant imprégnation.

Pour le premier cas, il apparaît évident que les résultats de la colonne composite sont liés linéairement à ceux des colonnes initiales.

La même affirmation ne peut être faite pour le second cas que s'il ne se produit aucune diffusion des solvants.

La troisième technique ne peut être traitée de manière identique que si le mélange ne provoque aucune modification physico-chimique des solvants. Cette dernière méthode peut donc soulever d'intéressants problèmes thermodynamiques et constituer une voie d'investigations pour les solvants lourds.

La réalisation de colonnes composites permet donc d'obtenir à partir d'un petit nombre de solvants de très nombreuses colonnes chromatographiques dont les propriétés peuvent être modifiées d'une manière continue.

L'utilité pratique de telles colonnes n'est évidemment effective que si l'on peut déterminer à l'avance leurs possibilités de séparation avec une exactitude suffisante.

A. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

L'amélioration des propriétés chromatographiques d'une colonne par l'utilisation d'un mélange de solvants, a été très anciennement constatée. Dès 1952, JAMES et MARTIN (49)(50) conseillent l'addition d'acide stéarique aux solvants apolaires afin de réduire la traînée des acides gras.

PURNELL et SPENCER, en 1955, (51) étudient l'influence de l'addition d'acide stéarique à une paraffine liquide sur la séparation des chlorométhanes à basse température.

Les mélanges tricrésylphosphate - huile lourde (Cenco Hyvac) sont étudiés qualitativement par LEWIS en 1956 (52).

A partir de 1959, l'étude des colonnes composites devient plus théorique et deux voies de recherche se constituent. La première tente la prédiction des propriétés d'une colonne composite à partir de celles des solvants purs. La seconde, par l'utilisation de mélange de solvants, veut remonter aux propriétés des solvants purs. Elle espère également trouver dans cette technique des enseignements sur la formation des liaisons physico-chimiques entre solvant et soluté.

En 1959, ROHRSCHNEIDER (53) traite de la polarité d'une colonne composite. Sa méthode utilise l'additivité des volumes de rétention.

Ce travail est repris et amplifié par MAIER et KARPATHY (54) en 1962. Ces auteurs traitent les diverses méthodes de fabrication des colonnes composites.

En 1964, PORTER (55) utilise un calculateur électronique afin de déterminer la composition optimum d'un mélange de solvants pour réaliser une séparation donnée. Le programme proposé est fondé sur l'additivité des volumes de rétention. Un écart inférieur à 2,5% est trouvé entre valeurs calculées et expérimentales.

En 1964 et 1965, CHOVIN (56 à 59) publie en France une série d'articles sur les colonnes composites formées de fragments de colonne renfermant soit un solvant polaire, soit un solvant apolaire. Diverses méthodes de connexion sont envisagées, la théorie dans chacun des cas est exposée. Les vérifications expérimentales publiées ont été peu nombreuses. Les auteurs soulignent que le système de commutation introduit un fort volume mort qui abaisse la sélectivité.

PAUSCHMANN en 1965 (60), propose une résolution graphique pour le cas où plusieurs colonnes sont connectées en série.

En 1968, (67), KWOK traite théoriquement l'abaissement du nombre de plateaux théoriques, remarqué lors de l'addition de plusieurs colonnes en série.

Ces divers articles traitent donc des caractéristiques analytiques d'un système de colonne composite. Ils se fondent tous sur l'additivité des valeurs de rétention. Les écarts entre valeurs calculées et expérimentales ne dépassent pas 5%, ce qui apparaît être une précision suffisante pour l'estimation des résultats à attendre d'une colonne chromatographique.

Deux séries d'études essaient d'approcher plus exactement les conséquences physico-chimiques du mélange de deux solvants. Elles sont dues à LITTLEWOOD et à WAKSMUNDZKY et Coll.

L'hypothèse de LITTLEWOOD est que la polarité d'un solvant est due à la concentration C de groupements polaires dans sa molécule. Si le solvant n'est pas associé par des liaisons intra ou intermoléculaires, on voit que :

$$C = \frac{\text{Poids de groupements polaires}}{\text{Poids moléculaire}}$$

Dans deux premiers articles en 1963 (32) et 1964 (63), il envisage qualitativement les diverses interactions de type donneur-accepteur d'électrons pouvant s'établir entre soluté et solvant et solvant-solvant. Par la suite, en 1966 (61), LITTLEWOOD utilise des mélanges de solvants polaire et apolaire qui lui permettent de faire varier d'une manière continue la concentration de groupements polaire dans le mélange.

Il envisage la formation de complexes entre soluté et solvant, régis par des constantes d'équilibre dépendant, de la valeur C, du nombre de groupements polaires du solvant liés par liaisons donneur-accepteur à d'autres groupements du solvant, de la nature des liaisons pouvant s'établir entre soluté et solvant.

Il est évident que de nombreux paramètres ne peuvent être actuellement chiffrés, aussi l'étude de l'auteur ne peut être menée à son terme final que lorsque l'additivité des volumes de rétention est observée. Son modèle théorique permet toutefois une approche qualitative utile des phénomènes de solubilisation.

En 1967 (62) LITTLEWOOD publit un nouvel article dans lequel il montre qu'un mélange de solvant polaire et de solvant paraffinique est identique à un solvant polaire possédant la même concentration C en groupements polaires.

En 1964, WAKSMUNDZKI (64) utilise la représentation triangulaire de BROWN et montre que le caractère donneur-accepteur d'électrons d'un mélange de solvants varie de manière continue avec la composition.

En 1962, cet auteur (65) propose une résolution du problème du mélange de solvants, fondée sur l'additivité des grandeurs de rétention. Cette étude est reprise et perfectionnée, en 1965 (66), par l'introduction dans son équation de l'enthalpie libre molaire partielle due au mélange des deux solvants. Cette grandeur est mesurée pour le système triacétine-acide pélargonique où elle est trouvée égale, au maximum, à 160 cal/mole, soit à une valeur très faible.

B. CAS DE L'ADDITIVITE DES VOLUMES DE RETENTION

Nous nous placerons tout d'abord dans le cas où le volume de rétention absolu $(V_R^\circ)'_{mel}$ d'un soluté A sur une colonne renfermant un mélange de deux solvants 1 et 2 est égal à :

$$(V_R^\circ)'_{mel} = \Sigma\,(V_R^\circ)' = (V_R^\circ)'_1 + (V_R^\circ)'_2$$

où $(V_R^\circ)'$ est le volume de rétention du soluté sur une colonne renfermant le même poids m_f de solvant 1 ou 2.

Cas des colonnes de types a et b ainsi que des colonnes de type c lorsque le mélange de solvants se fait de manière idéale.

Nous allons,dans cette hypothèse,déterminer, pour une colonne composite, les valeurs des diverses grandeurs utilisées en C.G.L. à partir des propriétés des colonnes uniques ou des solvants purs.

1°) Volume de rétention absolu

Selon sa définition

$$(V_R^\circ)' = \frac{RT_c\, m_f}{\gamma^\circ\, p^\circ\, M_f} \qquad \text{(XXX)}$$

soit pour un soluté donné pour une colonne composite

$$(V_R^\circ)'_{mel} = \frac{RT}{p^\circ}\left[\frac{m_{f_1}}{\gamma_1^\circ\, M_{f_1}} + \frac{m_{f_2}}{\gamma_2^\circ\, M_{f_2}}\right]$$

soit en passant au nombre de molécules

$$n = \frac{m_f}{M_f}$$

et aux fractions molaires

$$x_1 = \frac{n_{f_1}}{n_{f_1} + n_{f_2}}$$

$$(V_R^{\circ\prime})_{mel} = \frac{RT}{p^\circ}\,\frac{x_1\,(\gamma_2^\circ - \gamma_1^\circ) + \gamma_1^\circ}{\gamma_1^\circ\,\gamma_2^\circ}\,(n_{f_1} + n_{f_2}) \qquad \text{(XXXI)}$$

2°) Coefficient d'activité apparent dans une colonne composite

En comparant l'expression (XXXI) à l'équation (XXX), on voit que :

$$\frac{\gamma_1^\circ \gamma_2^\circ}{x_1 (\gamma_2^\circ - \gamma_1^\circ) + \gamma_1^\circ}$$

joue le rôle du coefficient d'activité γ°. Nous appellerons cette valeur coefficient d'activité apparent pour un mélange de solvants et nous la noterons γ°_{mel}.

3°) Volume de rétention spécifique

Le volume de rétention absolu d'un mélange n'a donc pas d'expression simple en fonction de la composition du mélange.

Il n'en est pas de même pour le volume de rétention spécifique V_g, volume de rétention ramené à 1 g de solvant et à zéro degré centigrade.

$$V_g = (V_R^\circ)' \times \frac{273}{m_f T_c}$$

soit pour un mélange

$$V_{g\ mel} = (V_R^\circ)'_{mel} \times \frac{273}{(m_{f_1} + m_{f_2}) T_c}$$

soit

$$V_{g\ mel} = \frac{273\ R}{p^\circ} \frac{\frac{m_{f_1}}{\gamma_1 M_{f_1}} + \frac{m_{f_2}}{\gamma_2 M_{f_2}}}{m_{f_1} + m_{f_2}}$$

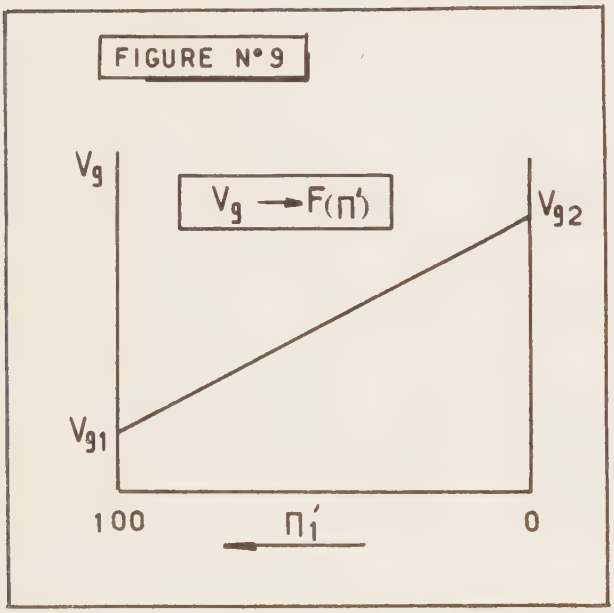
et en passant au pourcentage en poids du solvant 1 :

$$\pi'_1 = 100 \frac{m_{f_1}}{m_{f_1} + m_{f_2}}$$

$$V_{g\ mel} = \frac{273\ R}{p^\circ} \left[\frac{\pi'_1}{100} \left(\frac{1}{\gamma_1 M_{f_1}} - \frac{1}{\gamma_2 M_{f_2}} \right) + \frac{1}{\gamma_2 M_{f_2}} \right] \qquad \text{(XXXII)}$$

Le volume de rétention spécifique est donc une fonction linéaire du pourcentage en poids d'un des deux solvants du mélange.

FIGURE N°9



La pente est égale à :

$$\frac{273\ R}{100} \left(\frac{1}{\gamma_1 M_{f_1}} - \frac{1}{\gamma_2 M_{f_2}} \right)$$

et l'origine à V_{g_1}.

L'équation (XXXII) peut également être écrite d'une manière plus schématique :

$$V_{g\ mel} = \frac{\pi'_1}{100} (V_{g_1} - V_{g_2}) + V_{g_2}$$

4°) Coefficient d'activité relatif

On connaît l'avantage de l'utilisation des grandeurs relatives en C.G.L.

Le coefficient d'activité relatif γ^R d'un soluté A par rapport à un soluté de référence E s'exprime par :

$$\gamma^R = \frac{\gamma^A}{\gamma^E}$$

Dans le cas d'un mélange de solvants :

$$\gamma^{R}_{mel} = \frac{\gamma^{A}_{mel}}{\gamma^{E}_{mel}} = \frac{\gamma^{A}_1 \gamma^{A}_2}{\gamma^{E}_1 \gamma^{E}_2} \cdot \frac{(\gamma^{E}_2 - \gamma^{E}_1)x_1 + \gamma^{E}_1}{(\gamma^{A}_2 - \gamma^{A}_1)x_1 + \gamma^{A}_1}$$

soit, en divisant par γ^{E}_1 et en utilisant systématiquement la notation γ^{R} :

$$\gamma^{R}_{mel} = \gamma^{R}_1 \gamma^{R}_2 \cdot \frac{\left(\frac{\gamma^{E}_2}{\gamma^{E}_1} - 1\right) x_1 + 1}{\left(\frac{\gamma^{A}_2}{\gamma^{E}_1} - \gamma^{R}_1\right) x_1 + \gamma^{R}_1}$$

en posant

$$\varepsilon = \frac{\gamma^{E}_2}{\gamma^{E}_1}$$

$$\boxed{\gamma^{R}_{mel} = \gamma^{R}_1 \gamma^{R}_2 \cdot \frac{(\varepsilon-1)x_1 + 1}{(\varepsilon\, \gamma^{R}_2 - \gamma^{R}_1)x_1 + \gamma^{R}_1}}$$

Si le choix de l'étalon E est fait une fois pour toute, on voit que la valeur ε est indépendante du soluté considéré et est une constante pour le système de solvant considéré. Nous avons choisi comme à l'habitude l'hexane comme soluté étalon Z.

La valeur γ^{R} pour un mélange peut donc être facilement déterminée à partir des valeurs γ^{R} pour les solvants purs.

5°) Fonction Γ

Nous utilisons plutôt que γ^R une valeur Γ définie par

$$\Gamma = \log \gamma^R = \log \frac{\gamma_X^\circ}{\gamma_Z^\circ}$$

d'où, pour un mélange :

$$\Gamma_{mel} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \log \frac{x_1(\varepsilon-1) + 1}{x_1(\varepsilon\, \gamma_2^R - \gamma_1^R) + \gamma_1^R}$$

6°) Volume de rétention relatif

On sait que :

$$\alpha = \frac{(V_R^\circ)'^A}{(V_R^\circ)'^E} = \frac{\gamma^{oE}}{\gamma^{oA}} \frac{p^{oE}}{p^{oA}}$$

$$\alpha = \frac{1}{\gamma^R} \frac{p^{oE}}{p^{oA}}$$

soit pour un mélange

$$\alpha_{mel} = \frac{(\varepsilon\, \gamma_2^R - \gamma_1^R)x_1 + \gamma_1^R}{\gamma_1^R\, \gamma_2^R \left((\varepsilon-1)x_1 + 1\right)} \frac{p^{oE}}{p^{oA}}$$

C. CAS DE LA NON-ADDITIVITE DES VOLUMES DE RETENTION

Le mélange de deux solvants peut provoquer une modification physicochimique des composés. Trois causes peuvent être envisagées.

1°) Association du solvant 1 avec le solvant 2

Lorsque l'un des deux solvants est une paraffine (solvant apolaire), ce premier cas ne peut se produire.

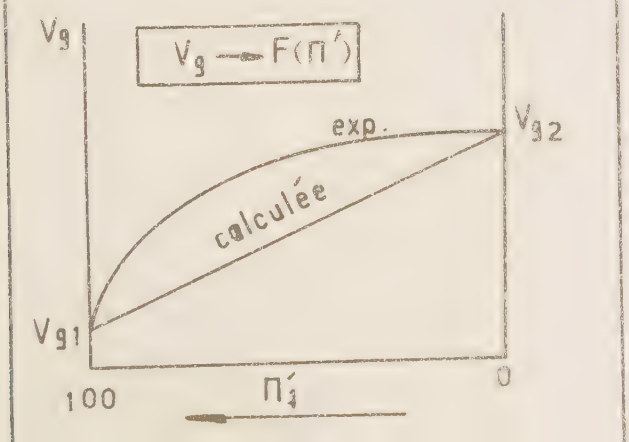
2°) Rupture de liaisons intermoléculaires dans un solvant

Lorsqu'un des solvants possède des groupements accepteurs et des groupements donneurs d'électrons, il est généralement associé. La mise en solution dans un autre solvant peut provoquer la rupture de telles liaisons.

Un tel phénomène est rencontré dans le mélange des polyéthylènes glycols dans un solvant paraffinique tel que le SQUALANE. Il en résulte qu'une plus grande quantité de groupements actifs puissent former des liaisons avec les molécules de soluté. Le mélange apparaît plus polaire que les règles d'additivité ne le laisse supposer. Le volume de rétention d'un soluté polaire est alors supérieur à la valeur calculée par les relations du paragraphe I.

Le ΔV_g est surtout élevé pour les faibles pourcentages en solvant polaire ainsi que le montre la figure ci-contre.

FIGURE N° 10



3°) Une modification due à la différence de grandeur des molécules

On retrouve ici la cause bien connue des effets de dispersion. Les solvants utilisés en C.G.L. possédant de très grosses molécules, cet effet est toutefois de peu d'importance et généralement ignoré.

ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME SQUALANE - CARBOWAX 4000

I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les solvants choisis pour notre étude sont le SQUALANE (paraffine apolaire) et le POLYETHYLENE GLYCOL 4000 ou CARBOWAX 4000 (solvant polaire).

Six colonnes chromatographiques ont été réalisées. Afin d'éviter les phénomènes d'adsorptions secondaires, le taux d'imprégnation est toujours supérieur à 30%. Les poids et les fractions molaires des solvants (X_1 pour le squalane et X_2 pour le carbowax 4000) pour les diverses colonnes sont donnés dans le Tableau 17. On trouvera une description plus détaillée de ces colonnes dans les Tableaux 29.

TABLEAU N° 17

N° Colonne	SQUALANE		CARBOWAX 4000	
	m_f	X_1	m_f	X_2
7	11,14	1	0	0
38	4,1	0,91	4,2	0,09
59	0,925	0,733	3,222	0,267
58	0,671	0,619	3,917	0,381
60	0,164	0,276	4,071	0,724
10	0	0	14,37	1

Quatre familles de solutés ont été étudiées : les alcanes normaux, les hydrocarbures aromatiques, les cétones et les alcools aliphatiques.

Toutes les mesures ont été effectuées à 100°C, sur un chromatographe VARIAN AEROGRAPH modèle 1521. La détection est effectuée par un catharomètre. Le gaz vecteur utilisé est de l'hydrogène à 99%.

II - DISCUSSION DES RESULTATS

Précédemment, nous avons établi que dans l'hypothèse simplificatrice de l'additivité des volumes de rétention, le coefficient d'activité relatif d'un soluté pour un mélange de solvants, est donné par la relation :

$$\Gamma_{mél} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \log \frac{X_1 (\varepsilon - 1) + 1}{X_1 (\varepsilon \gamma_2^R - \gamma_1^R) + \gamma_1^R}$$

Γ est le log du coefficient d'activité relatif dans le mélange (mél), le solvant 1 et le solvant 2

γ^R est le coefficient d'activité relatif.

ε est une constante égale au rapport des coefficients d'activité du soluté de référence sur le solvant polaire (2) et le solvant apolaire (1).

Nous utilisons le n-hexane comme soluté étalon. Les valeurs des coefficients d'activité, prises dans la littérature, sont égales à :

0,666 sur le squalane
0,500 sur le polyéthylène glycol 4000

Il en résulte donc une valeur de 0,75 pour ε.

1°) Cas des alcanes normaux

Les valeurs calculées par la formule précédente sont très proches des valeurs expérimentales.

Par exemple, pour le n-octane, la formule de calcul est :

$$\Gamma = 0,243 + \log \frac{1 - 0,25\ X_1}{0,011\ X_1 + 1,140}$$

ce qui conduit aux résultats suivants :

TABLEAU N° 18

Colonne	X_1	Γ_{calc}	Γ_{exp}
7	1	0,057	0,057
38	0,91	0,070	0,073
59	0,733	0,095	0,096
58	0,619	0,111	0,109
60	0,276	0,153	0,160
10	0	0,186	0,186

On voit que la différence entre valeur expérimentale et valeur calculée est comparable à l'erreur expérimentale.

L'hypothèse de l'additivité des volumes de rétention est donc dans ce cas parfaitement vérifiée.

Les figures 11 et 12 montrent, par ailleurs, qu'en première approximation la fonction Γ est liée linéairement à X_1.

2°) Cas des solutés polaires

La formule de calcul pour le benzène est :

$$\Gamma_{mél} = - 0,892 + \log \frac{1 - 0,25\ X_1}{0,910 - 0,804\ X_1}$$

Ce qui conduit aux résultats suivants :

TABLEAU N° 19

Colonne	X_1	Γ_{calc}	Γ_{exp}
7	1	- 0,041	- 0,041
38	0,91	- 0,255	- 0,223
59	0,733	- 0,486	- 0,436
58	0,619	- 0,580	- 0,535
60	0,276	- 0,761	- 0,727
10	0	- 0,851	- 0,851

Les valeurs calculées sont légèrement plus négatives que les valeurs expérimentales. La valeur du coefficient d'activité de l'hexane étant inférieure à un, il s'en suit que le mélange de solvants possède une polarité légèrement plus forte que la théorie ne le laisse prévoir.

Nous avons vu que ce fait peut être dû à la rupture de liaisons intermoléculaires dans le carbowax lors du mélange.

ce phénomène sensible pour un composé assez peu polaire tel que le benzène est plus accentué pour des composés pouvant former des liaisons hydrogène tels que les alcools ou les cétones, ainsi que le montrent les exemples ci-dessous.

ETHANOL

$$\Gamma = - 0,331 + \log \frac{1 - 0,25\ X_1}{4,530 - 4,453\ X_1}$$

TABLEAU N° 20

Colonne	X_1	Γ_{cal}	Γ_{exp}
7	1	0,657	0,656
38	0,91	- 0,122	- 0,054
59	0,733	- 0,521	- 0,453
58	0,619	- 0,634	- 0,592
60	0,276	- 0,881	- 0,829
10	0	- 0,987	- 0,987

ACETONE

$$\Gamma = - 0,437 + \log \frac{1 - 0,25\ X_1}{2,495 - 2,385\ X_1}$$

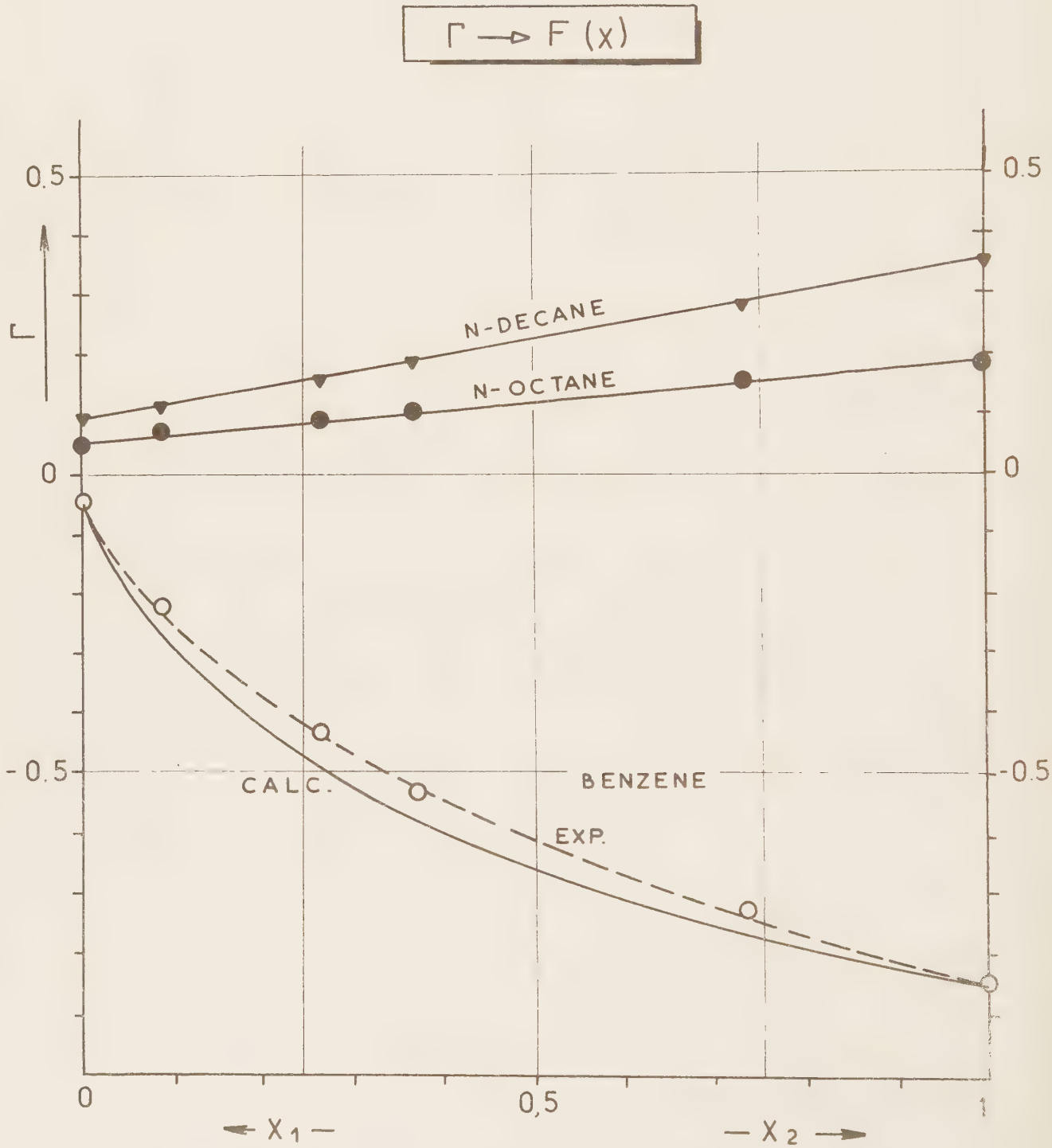
TABLEAU N° 21

Colonne	X_1	Γ_{cal}	Γ_{exp}
7	1	0,401	0,397
38	0,91	- 0,061	- 0,033
59	0,733	- 0,398	- 0,329
58	0,619	- 0,518	- 0,466
60	0,276	- 0,643	- 0,695
10	0	- 0,834	- 0,834

On trouvera dans l'Annexe n° 8 les résultats complets de nos déterminations.

FIGURE_N° 11_

SYSTEME SQUALANE — POLYETHYLENE GLYCOL 4 000



SYSTEME SQUALANE – POLYETHYLENE GLYCOL 4 000

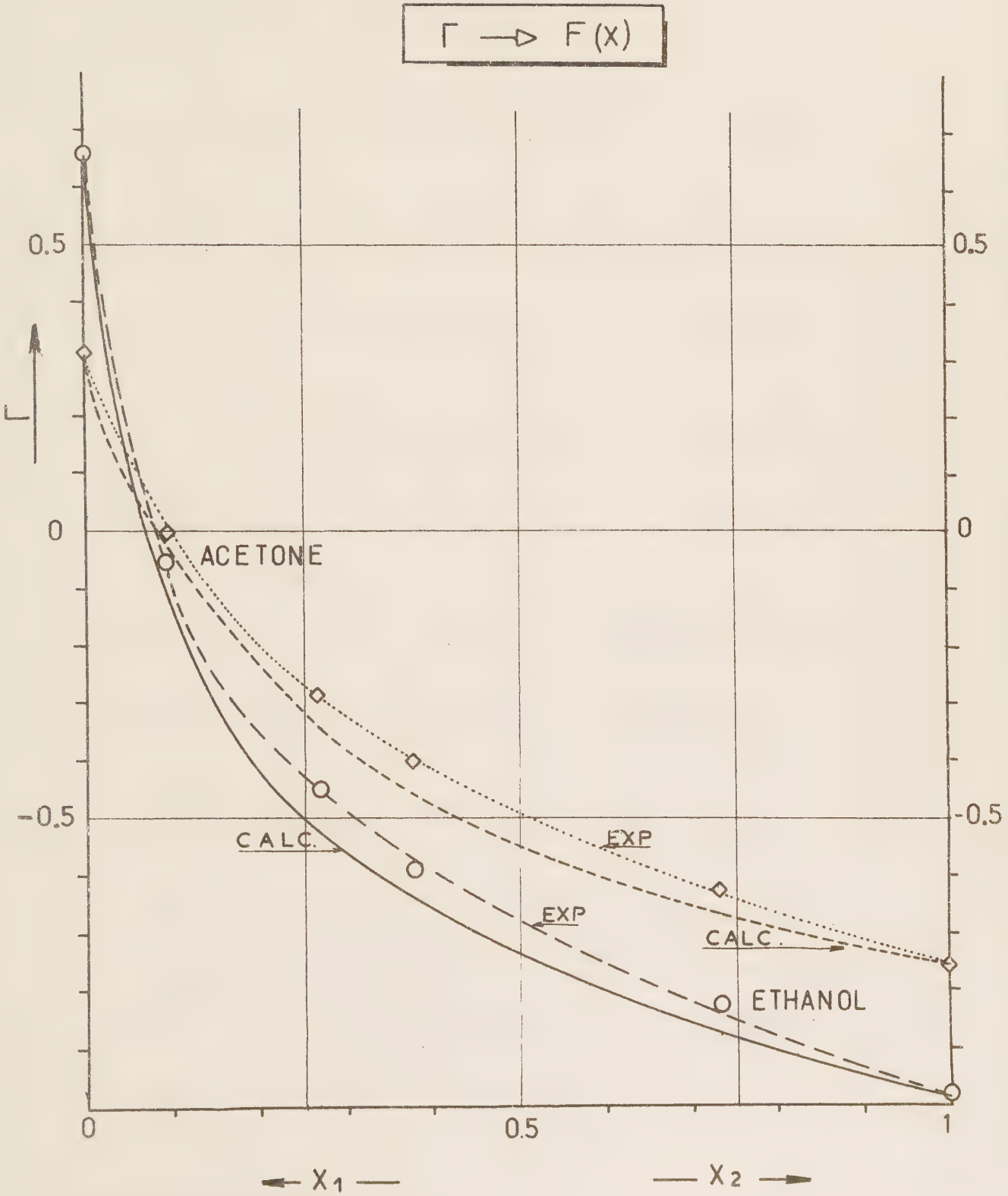


FIGURE N° 12

TABLEAU N° 22 - VALEUR DE Γ POUR LE SYSTEME CARBOWAX 4000 - SQUALANE

Heptane	Γ	=	0,124 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{1,072 - 0,140\ x_1}$
Octane	Γ	=	0,243 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{1,140 + 0,011\ x_1}$
Nonane	Γ	=	0,354 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{1,208 + 0,195\ x_1}$
Décane	Γ	=	0,458 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{1,253 + 0,465\ x_1}$
Benzène	Γ	=	-0,892 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{0,910 - 0,804\ x_1}$
Toluène	Γ	=	-0,724 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{0,982 - 0,838\ x_1}$
Ethyl-benzène	Γ	=	-0,572 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{1,062 - 0,873\ x_1}$
Propyl-benzène	Γ	=	-0,425 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{1,138 - 0,890\ x_1}$
Ethanol	Γ	=	-0,331 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{4,530 - 4,453\ x_1}$
Propanol-1	Γ	=	-0,165 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{4,754 - 4,646\ x_1}$
Acétone	Γ	=	-0,437 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{2,495 - 2,385\ x_1}$
Butanone	Γ	=	-0,452 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{2,019 - 1,888\ x_1}$
Pentanone-3	Γ	=	-0,421 +	log	$\frac{1 - 0,25\ x_1}{1,775 - 1,615\ x_1}$

EXEMPLE DE CALCUL N° 5

Détermination des paramètres de l'équation des colonnes composites

$$\Gamma_{mel} = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \log \frac{X_1 \ (\varepsilon - 1) + 1}{X_1 \ (\varepsilon \ \gamma_2^R - \gamma_1^R) + \gamma_1^R}$$

Nous prendrons pour cet exemple le cas du toluène à 100°C.

Γ_1 *est la valeur du logarithme du coefficient d'activité relatif du toluène sur le squalane. Selon la méthode que nous avons illustrée par l'exemple de calcul n° 2*

$$\Gamma = k^\circ \ (I^\circ - 600) - k \ (I - 600)$$

Soit, avec les valeurs que l'on trouve dans les Tableaux des Annexes 2 pour k°, *3 pour* I°, *5 pour* k *et 6 ou 7 pour* I :

$$\Gamma_1 = 0{,}00360 \ (744-600) - 0{,}00336 \ (756-600)$$

$$\boxed{\Gamma_1 = - 0{,}008}$$

De même Γ_2, *valeur du logarithme du coefficient d'activité relatif du toluène sur le carbowax 4000, est égal à :*

$$\Gamma_2 = 0{,}00360 \ (744-600) - 0{,}00262 \ (1071-600)$$

$$\boxed{\Gamma_2 = - 0{,}716}$$

EXEMPLE DE CALCUL N° 5 (SUITE)

$$\Gamma = \log \gamma^R$$

d'où $\gamma_1^R = 0,982$

$\gamma_2^R = 0,192$

Par ailleurs, nous avons vu que :

$$\varepsilon = \frac{\gamma^{hexane}_{carbowax}}{\gamma^{hexane}_{squalane}} = \frac{0,500}{0,666} = 0,75$$

D'où la valeur de Γ_{mel} pour le toluène à 100° :

$$\Gamma_{mel} = -0,008 - 0,716 + \log \frac{x_1 (1 - 0,75) + 1}{x_1 (0,75 \times 0,192 - 0,982) + 0,982}$$

$$\boxed{\Gamma_{mel} = -0,724 + \log \frac{1 - 0,25\ x_1}{0,982 - 0,838\ x_1}}$$

---

quatrième partie

chromatographie gaz-liquide

et thermodynamique statistique

UTILISATION DES RESULTATS DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE A LA PREVISION DES RESULTATS DE LA C.G.L.

La chromatographie gaz-liquide permet ainsi que nous l'avons vu, des études thermodynamiques des systèmes suivants :

- *soluté - solvant*
- *solvant - solvant*
- *soluté - gaz vecteur*

Jusqu'ici, seul le premier cas a fait l'objet d'investigations assez poussées. On sait que la connaissance des V_g autorise le calcul des coefficients d'activité des solutés à dilution infinie, valeur qui, jusqu' alors, ne pouvait être déterminée que par extrapolation des mesures résultant des méthodes classiques de la thermodynamique. De nombreux exemples ont montré (68 à 71) que l'accord entre les techniques était satisfaisant. On peut en trouver quelques-uns dans le Tableau N° 23.

Nous n'envisagerons pas davantage cette question qui, du fait de son importance, nécessiterait un développement s'écartant de notre sujet. On trouvera dans l'article récent de ROBIN (72), une discussion critique détaillée des méthodes de déterminations.

Par contre, nous souhaiterions présenter un tableau des possibilités qu'offrent actuellement les théories des solutions issues de la thermodynamique statistique pour la détermination des valeurs d'excès de mélange.

Nous avons vu que la prédiction des grandeurs de rétention en C.G.L., dépend essentiellement de la connaissance par le calcul des coefficients d'activité soit en valeur absolue, soit en valeur relative. Les résultats de la théorie semi-cristalline des solutions offrent dans quelques cas bien précis des formules de calcul.

Un certain nombre de chercheurs a évidemment tenté d'utiliser ces résultats dans le cadre de la C.G.L. En particulier, un travail dans cette voie a été réalisé, sous notre responsabilité, au laboratoire de Chimie Analytique et a fait l'objet d'un D.E.S. présenté par Mademoiselle Annie NADAU en septembre 1968 (91). Nous allons dans ce chapitre résumer très brièvement une partie de ce travail en insistant plus particulièrement sur ses conclusions pratiques.

A. LES SOLUTIONS REGULIERES ET LES SOLUTIONS ATHERMALES

Le coefficient d'activité est relié aux grandeurs d'excès dues au mélange par :

$$RT \ln \gamma^\circ = \Delta g^e = \Delta h^e - T\Delta s^e$$

Soit :

$$\ln \gamma^\circ = \frac{\Delta h^e}{R\,T} - \frac{\Delta s^e}{R}$$

Il est donc possible de séparer le coefficient d'activité en deux parties reliées soit à l'enthalpie d'excès Δh^e, soit à l'entropie d'excès Δs^e en posant :

$$\text{Ln } \gamma^{\circ}_{th} = \frac{\Delta h^e}{RT}$$

et

$$\text{Ln } \gamma^{\circ}_{ath} = -\frac{\Delta s^e}{R}$$

La théorie "semi-cristalline" de la thermodynamique statistique présente deux modèles de solution selon l'importance relative des deux effets. Si l'entropie d'excès est très supérieure à l'enthalpie de mélange, la solution reçoit le qualificatif d'athermale. Elle est dite régulière dans le cas inverse.

I - LES SOLUTIONS REGULIERES

Dans ce cas donc l'enthalpie libre molaire partielle peut être assimilée à l'enthalpie molaire de mélange (où d'excès grandeur identique).

$$g^e = \Delta h^e$$

Le coefficient d'activité est alors uniquement exprimé par γ°_{th}.

Comme on le sait, l'enthalpie d'excès peut être rattachée à l'énergie des interactions entre le soluté et le solvant. Si on ne considère que les forces de dispersion de LONDON, cette énergie est, en première approximation, exprimée au moyen des énergies de vaporisation des liquides purs.

Parmi les nombreux développements issus de ces théories, le plus connu est celui proposé par HILDEBRAND et SCOTT (73)(74).

La relation la plus utilisée de leur théorie semi-empirique donne la valeur du coefficient d'activité du soluté 1 en fonction des "paramètres de solubilité δ" des constituants d'un mélange :

$$RT \, Ln \, \gamma^{\circ}_{th} = V_1 \left[\frac{V_2 X_2}{V_1 X_1 + V_2 X_2} \right]^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

où les paramètres V représentent le volume molaire des constituants.

La difficulté de la méthode résulte de la détermination de δ. Les auteurs admettent que généralement δ est donné par la racine carrée du rapport de l'énergie de vaporisation E^V sur le volume molaire :

$$\delta = \left[\frac{E_1^V}{V_1} \right]^{1/2}$$

Lorsque les molécules de solvant et de soluté sont très différentes, il serait préférable d'utiliser le "volume effectif" q. Malheureusement, il ne semble pas exister de déterminations autres qu'empiriques de cette valeur.

Quoiqu'il en soit, cette relation a été plusieurs fois testée en C.G.L. où du fait des faibles quantités de soluté utilisées, elle se simplifie en :

$$\log \gamma^{\circ}_{th} = \frac{V_2}{2,3 \, RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

En particulier, MARTIRE (75) a tenté de généraliser cette relation au cas de solvants et de solutés possédant des moments dipolaires permanents. ROHRSCHNEIDER (76)(90) l'utilise pour déterminer les valeurs de rétention des hydrocarbures sur des solvants polaires. Enfin, TAKAMINA (77) calcule les paramètres de solubilité de quelques solvants chromatographiques.

II - LES SOLUTIONS ATHERMALES

Dans ce cas, le coefficient d'activité est seulement fixé par l'entropie d'excès Δs^e.

Lorsque les molécules de solvant et de soluté sont de même dimension, BOLTZMANN a rattaché l'entropie de mélange à l'augmentation du nombre de configurations W du système selon la loi bien connue :

$$s_m = k \text{ Ln } W$$

qui est fondée sur l'image d'un liquide possédant une organisation semi-cristalline dans laquelle chaque molécule occupe un noeud du réseau. Le développement des calculs en tenant compte de l'indicernabilité des molécules de la même espèce conduit à retrouver la relation de la thermodynamique classique donnant la valeur de l'entropie de mélange d'une solution parfaite (26). Soit, pour une mole de mélange :

$$s_m = - X_1 \text{ R Ln } X_1 - X_2 \text{ R Ln } X_2$$

où les X représentent les fractions molaires des constituants 1 et 2 du mélange.

Lorsqu'on mélange des composés ayant des dimensions différentes, il apparaît une entropie de mélange $S_m^{X^*}$ différente de celle calculée pour une solution parfaite S_m. La différence est appelée ENTROPIE D'EXCES et est notée S^e.

Afin de rendre compte de cette variation, on peut considérer que si une molécule du constituant 1 occupe une seule place du réseau, la grosse molécule en occupe r.

Ainsi que précédemment, le problème est celui de la détermination du nombre de configurations possibles. Tout d'abord, il faut constater que tous les noeuds du réseau occupés par une molécule 1 ou par un segment de molécule 2, ne sont pas identiques.

En effet, la molécule 1 peut avoir z premières voisines. Les extrémités de la molécule 2 peuvent en posséder (z - 1) tandis que les segments intérieurs ne peuvent en avoir que (z - 2).

Ainsi, le nombre de premières voisines d'une chaîne linéaire est égal à une valeur "Qz" telle que :

$$Q\,z = 2\,(z-1) + (r-2)(z-2) = rz - 2r + 4$$

Le développement des calculs que l'on trouvera exposé dans l'ouvrage (26) de PRIGOGINE et dans une publication de GUGGENHEIM (82) conduit à la valeur suivante du coefficient d'activité pour la petite molécule 1 du soluté :

$$\gamma_1 = \frac{1}{X_2\,(r-1) + 1} \left[\frac{1 + (r-1)\,X_2}{1 + (Q-1)\,X_2} \right]^{z/2}$$

Soit, dans le cas d'une solution très diluée pour laquelle $X_2 = 1$:

$$\gamma_1 = \frac{z^{z/2}\; r^{(\frac{z}{2} - 1)}}{(z-2)\,r + 2^{z/2}}$$

Application de ces relations

Afin de pouvoir utiliser les relations précédentes, il convient de choisir les valeurs des paramètres r et z.

Généralement, la valeur de r est calculée par le rapport des volumes molaires du solvant et du soluté :

$$r = \frac{V_2}{V_1}$$

Il faut noter que cette définition apporte déjà une profonde modification des conventions de départ. r en effet dépend ainsi de la température et le système n'apparaît ainsi plus comme complètement athermal.

Pour la valeur à donner à z, les auteurs ne sont pas unanimes. PRIGOGINE (78) et ASHWORTH (79) donnent à z la valeur de 6. HILDEBRAND (74) pense qu'il est raisonnable de choisir des valeurs comprises entre 8 et 10, sans d'ailleurs autrement justifier son choix. BHATTACHARYYA (80)(81) utilise de son côté la valeur de 4 pour z.

Nos propres essais nous ont conduit à prendre pour les systèmes étudiés z égal à 4.

Lorsque l'on pose $z = \infty$ on arrive à la relation que FLORY (83)(84) a proposé dans le cas de hauts polymères. Cette équation est certainement la plus utilisée actuellement en chromatographie, en particulier par EVERETT (70)(85), MARTIRE (86), HICKS (89) et PURNELL (87)(88). Selon ces auteurs, la différence entre la valeur calculée et la valeur expérimentale peut être mise sur le compte des interactions de type thermique.

TABLEAU N° 23 - COEFFICIENTS D'ACTIVITE CALCULES ET EXPERIMENTAUX

1°) *Solvant : Triméthyl-2,3,4 Pentane*

Solutés	t°	$V_{solvant}$	$\gamma^{\circ}_{calc.}$	$\gamma^{\circ}_{exp.}$	Ref Biblio
Pentane	20	158,83	0,975	0,99	93
	30	160,66	0,975	0,97	93
	40	162,52	0,976	0,97	93
Hexane	20	158,83	0,991	1,10	93
	30	160,66	0,991	1,13	93
	40	162,52	0,991	1,09	93
Heptane	20	158,83	0,998	1,07	93
	30	160,66	0,999	0,98	93
	40	162,52	0,999	0,98	93

2°) *Solvant : n-Hexadécane*

Pentane	25	294,11	0,812	0,89	3
	40	298,20	0,816	0,86	3
	60	303,77	0,822	0,837	63
				0,87	1
Hexane	20	292,77	0,854	0,904	71
	30	295,45	0,855	0,89	1
				0,904	71
	60	303,77	0,860	0,889	71
				0,867	63
				0,88	1
Heptane	60	303,77	0,894	0,886	63
				0,89	1

3°) *Solvant : n-Eicosane*

Pentane	40			0,852	89
	53,2	368,79	0,790	0,887	94
	60,0	371,03	0,792		
	74,1	375,78	0,795	0,876	94
	93,9	382,63	0,801	0,865	94
Hexane	40			0,889	89
	53,2	368,79	0,747	0,853	94
	74,1	375,78	0,755	0,831	94
	93,9	382,63	0,764	0,816	94
Heptane	40			0,889	89
	53,2	368,79	0,829	0,924	94
	74,1	375,78	0,832		94
	93,9	382,63	0,836		94

4°) *Solvant : n-Tétracosane*

Solutés	t°	$V_{solvant}$	$\gamma^{\circ}_{calc.}$	$\gamma^{\circ}_{exp.}$	Ref Biblio
Hexane	60	438,3	0,730	0,71	1
	80	445,9	0,736	0,74	1
	105	455,8	0,744	0,74	1
Heptane	60	438,3	0,770	0,73	1
	80	445,9	0,774	0,73	1
	105	455,8	0,780	0,73	1

5°) *Solvant : Squalane*

Hexane	20	524,4	0,639	0,635 f	95
	30	528,6	0,641	0,661 st	96
				0,608	69
				0,650	69
	50	537,2	0,646	0,688	96
				0,649 st	96
	60	541,7	0,649	0,689	96
				0,649 st	96
	62	542,6	0,649	0,626	72
				0,649, f	72
	74,1	548,1		0,661	94
	80	550,5	0,655	0,65	97
				0,66	1
	93,9			0,677	94
	101	560		0,62	95
	105	563		0,65	1
	111	565		0,70	97
	139	580		0,66	97

6°) *Solvant : n-Pentacontane*

Hexane	80	635,1	0,600	0,61	1
	105	648,9	0,609	0,62	1
Heptane	80	635,1	0,640	0,63	1
	105	648,9	0,646	0,63	1
Octane	80	635,1	0,677	0,65	1
	105	648,9	0,681	0,64	1

f : les calculs sont effectués avec la fugacité
st : mesure statique

B. APPLICATION AUX SOLUTIONS ATHERMALES RENCONTREES EN C.G.L.

I - CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE ABSOLUS

Le coefficient d'activité d'un soluté pour une température donnée ne dépend donc pour un système athermal que du volume molaire du solvant.

L'expérimentation montre que les systèmes d'alcanes sont très proches des systèmes athermaux. Aussi avons-nous calculé la courbe donnant le coefficient d'activité du n-hexane à 60° en fonction du volume molaire d'alcanes supérieurs utilisés comme solvants.

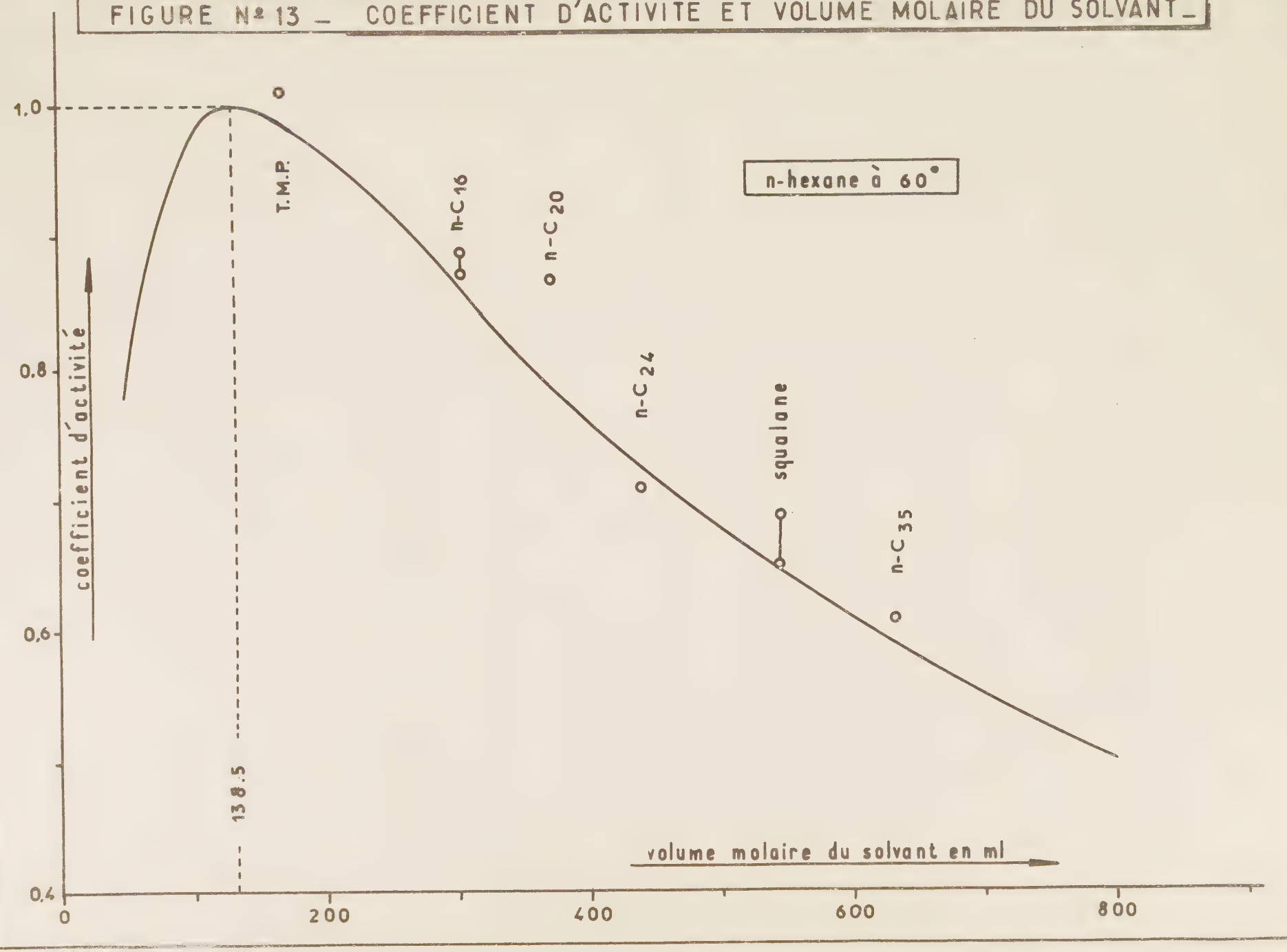
Sur la figure 13, on voit que l'allure générale de la courbe calculée est relativement suivie par les valeurs expérimentales, que nous avons relevées dans la littérature. La concordance n'est toutefois pas suffisante pour permettre des calculs précis. L'amélioration constante des méthodes de déterminations des coefficients d'activité par C.G.L. devrait prochainement permettre de porter un jugement plus précis sur ce type de déterminations.

II - CALCUL DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE RELATIFS

Nous avons utilisé tout au long de ce texte non pas les coefficients d'activité relatifs mais leurs valeurs relatives par rapport à l'hexane. L'adaptation des formules donne la relation suivante pour la fonction Γ_{ath} :

$$\Gamma_{ath} = \log \frac{V_X}{V_Z} - \frac{z}{2} \log \frac{(z-2)\ V_S + 2V_X}{(z-2)\ V_S + 2V_Z}$$

FIGURE Nº 13 _ COEFFICIENT D'ACTIVITE ET VOLUME MOLAIRE DU SOLVANT_



où X est le soluté, S le solvant et Z le n-hexane.

Pour des solvants très lourds, cette relation se réduit à :

$$\Gamma_{ath} = \log \frac{V_X}{V_Z}$$

On remarque le point très important suivant : la valeur de Γ_{ath} ne dépend absolument pas de la valeur donnée à z et convient donc également à l'équation de FLORY.

Il en résulte d'autre part qu'avec des solvants paraffiniques lourds la valeur de Γ_{ath} des hydrocarbures est indépendante du solvant. Au-dessus d'une certaine valeur de V_S, les séparations chromatographiques des solutés apolaires n'évoluent donc plus.

Les relations ci-dessus ont été testées pour deux solvants paraffiniques le squalane et l'apiezon L. On voit que la concordance entre valeurs expérimentales et calculées, que nous avons porté dans le Tableau n° 25 est assez satisfaisante, en particulier pour l'apiezon L.

Il est ainsi possible de prévoir avec une bonne précision la valeur de notre paramètre k, égale ainsi que nous l'avons vu à :

$$k = \frac{1}{100\ (z-6)} \log \frac{p^\circ_Z}{p^\circ_z} - \frac{1}{100\ (z-6)}\ \Gamma_Z$$

TABLEAU N° 24 - VOLUMES MOLAIRES DES ALCANES NORMAUX

Ces valeurs ont été calculées à partir des données de DREISBACH (47).

Température	60	80	100	120	140
Hexane	138,54	143,05	148,14	153,7	160,3
Heptane	154,32	158,67	163,43	168,74	174,77
Octane	170,46	174,73	179,43	184,47	190,06
Nonane	189,44	193,88	195,56	200,4	205,79
Décane	203,34	207,91	212,70	217,81	223,25
Undécane	219,73	224,33	229,17	234,25	239,67
Dodécane	236,44	241,16	246,07	251,18	256,52

TABLEAU N° 25 - CALCUL DE Γ_{ath} A 100°C

Composés	SQUALANE V_S = 564 ml		APIEZON L V_S = 1500 ml	
	Γ_{ath} calc	Γ exp	Γ_{ath} calc	Γ exp
Hexane	0	0	0	0
Heptane	0,024	0,030	0,035	0,036
Octane	0,047	0,057	0,067	0,065
Nonane	0,065	0,080	0,097	0,090
Décane	0,083	0,098		

C. CONCLUSION

Les résultats précédents permettent de juger des apports de la théorie des solutions semi-cristallines de la thermodynamique statistique à la chromatographie gaz-liquide.

Ceux-ci sont à la fois très fragmentaires et encourageants. Si la relation de HILDEBRAND, du fait de son ambiguïté, semble ne pouvoir qu'être très prudemment utilisée, la théorie des solutions athermales permet dans certains cas bien précis, une estimation convenable des coefficients d'activité. Son extension à des cas où la chaleur de mélange n'est pas totalement absente peut être discutée.

---

cinquième partie

conditions expérimentales

- CONDITIONS EXPERIMENTALES -

I - APPAREILLAGE UTILISE

Trois chromatographes ont été utilisés :

- Un Aerograph A 700
- Un Varian Aerograph 1521
- Un Hewlett-Packard 5750

Nous avons uniquement utilisé la détection par catharomètre afin de pouvoir disposer, sur le chromatogramme, du pic de l'air. L'air étant considéré comme totalement insoluble, le volume de rétention de l'air est assimilé au volume mort de l'appareil.

La stabilité en température des appareils peut être estimée à ± 0,5 degré.

Comme gaz vecteur nous avons utilisé de l'hydrogène à 99%. Son débit est mesuré par la méthode classique du débitmètre à bulle de savon. Dans les déterminations des volumes de rétention spécifiques, il est nécessaire de connaître les pressions d'entrée et de sortie du gaz vecteur. Ces grandeurs sont mesurées à l'aide de deux manomètres à lame d'acier dont la précision est de 1%.

II - LES SOLUTES

Les composés étudiés sont des produits commerciaux dont la pureté a toujours été choisie supérieure à 99%. Notons que cette exigence

n'a pour but que de faciliter le dépouillement des chromatogrammes.

La quantité d'échantillon injectée dans les colonnes a toujours été suffisamment petite pour que l'on puisse prétendre a être dans le cas de la dilution infinie. Pour la majorité des colonnes chromatographiques cette condition est facilement remplie.

Par contre, pour les colonnes faiblement chargée et pour les solutés touchés par une adsorption, il convient de déterminer la quantité d'échantillon maximale pouvant être injectée. Pour cela on introduit des quantités décroissantes de soluté jusqu'à ce que la distance de rétention possède une valeur minimum constante. Ainsi détermine-t-on un seuil qui ne doit jamais être dépassé.

III - LES SUPPORTS

La comparaison des supports utilisés a été faite par P. CAZENAVE (8). Aussi nous limiterons-nous ici à un bref rappel des propriétés des supports que nous avons utilisés.

1°) Les Chromosorb P

Les chromosorb P sont des diatomites traitées et commercialisées par JOHNS MANVILLE. Selon les traitements subits, on distingue :

a) Le Chromosorb P régulier ou NAW

Le traitement de la diatomite consiste simplement en un broyage et une calcination à 900°. Sa surface spécifique est la plus grande de celles rencontrées pour les supports de la C.G.L. Elle est donnée de 4 à 6 m^2/g par le fabricant. Ce support est riche en pores très fins de diamètre inférieur à 1 micron. De ce fait, il est possible de l'imprégner fortement en solvant.

Les colonnes fabriquées à partir de ce support possèdent une efficacité très élevée de l'ordre de 800 plateaux théoriques par mètre.

TABLEAU N° 26 - CARACTERISTIQUES DE DIVERS SUPPORTS

Ref. Bibliographiques (4)(19)(20)(120)

	Chr. P	Chr. P AW	Chr. P HMDS	Chr. W	PTFE
Densité apparente (g/ml)	0,32-0,38	0,32-0,38		0,21-0,27	
Densité réelle (g/ml)	2,15	2,15		2,30	2,30
Surface spécifique (m^2/g)	4 - 6	2,1-2,8	2,6	1-3,5	0,6-1,3
Diamètre moyen des pores (micron)	0,8		0,7	5	
pH	6-7	6,0-7,5		8-10	

Par contre riche en oxydes métalliques, en particulier en alumine, il forme très facilement des liaisons hydrogène avec les solutés possédant des atomes actifs. Il est donc déconseillé pour les analyses de solutés polaires avec des solvants apolaires.

b) Le chromosorb P lavé aux acides ou chromosorb P AW

Le lavage à l'eau régale bouillante provoque une diminution de la teneur en oxydes métalliques. En particulier on note un appauvrissement en fer qui est rendu responsable de certaines décompositions. Ce traitement semble faire diminuer la surface spécifique du support.

c) Le chromosorb P H.M.D.S.

Le traitement à l'hexaméthyl disilazane a pour but de remplacer les groupements Si-O-H par des groupements triméthylsilyles inertes.

Son action sur les groupes Si-O-Si semble peu sûre. L'efficacité du traitement n'est pas certaine et semble variable selon les fabrications.

Ce traitement provoque une diminution de la surface spécifique du support et de l'efficacité des colonnes chromatographiques.

2°) Le chromosorb W

Ce support est préparé par action du carbonate de sodium sur le chromosorb P.

Sa surface spécifique est faible. Elle est donnée de 1 à 3,5 m^2/g par le fabricant. L'inertie de ce support, sans être totale, est beaucoup plus grande que celle du chromosorb P.

L'efficacité des colonnes est légèrement plus faible que celles réalisées avec le chromosorb P.

TABLEAU N° 27 - EFFICACITE DES COLONNES EN FONCTION DU SUPPORT

L'efficacité est exprimée en valeur S de PURNELL (voir page 50). Elles ont été calculées pour une colonne de β,β' thiodipropionitrile à 100°.

	Chromosorb P régulier	Chromosorb P H.M.D.S.	Chromosorb W	PTFE
Octane	480	280	100	23
Toluène	1950	2000	1100	270
Acétone	1600	1490	700	110

TABLEAU N° 28 - ADSORPTION D'UN ALCOOL SUR LES SUPPORTS

L'adsorption du méthanol à 100° sur les supports peut être estimée en comparant les volumes de rétention spécifiques. Plus le volume est grand, plus l'adsorption est importante. Ces valeurs sont relatives à des colonnes renfermant 2,5% de β,β' thiodipropionitrile.

SUPPORT	V_g DU METHANOL
Fluoropak 80	18,4
Chromosorb W	19
Chromosorb P HMDS	33
Chromosorb P	30,4

3°) Le Fluoropak 80

Le Fluoropak 80 est un polytétrafluoroéthylène. Ce type de support est actuellement considéré comme étant le plus inerte.

De graves défauts nuisent à son utilisation. Sa très faible surface spécifique ne permet que des taux d'imprégnation très faibles (inférieurs à 10%). Son électrisabilité rend le remplissage des colonnes extrêmement difficile.

L'efficacité des colonnes est très faible ainsi que l'on peut le constater sur le Tableau 27.

IV - LES COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES

Toutes les colonnes ont été fabriquées au laboratoire. Elles ont été réalisées en tube de cuivre de diamètre intérieur de 4 mm.

Dans le Tableau 29, nous avons rassemblé les caractéristiques de remplissage de ces colonnes.

L'origine des produits est :

1 : F . M Scientific Corporation
2 : Associated Electrical Industries
3 : Wilkens Instrument and Research
4 : Touzart et Matignon
5 : Johns Manville
6 : Applied Science Laboratories

Dans l'Annexe 4 on trouvera quelques renseignements sur les propriétés physiques des solvants utilisés.

TABLEAU N° 29 - DESCRIPTION DES COLONNES CHROMATOGRAPHIQUES

N°	Solvant chromatographique		Support inerte				Remplissage		Colonne
	Nature	Origine	Nature	Origine	Granulosité MESH	AFNOR	Poids de Solvant (g)	% en poids	Longueur (m)
C 2	Ucon 50 HB 2000		Brique C 22 lavée à HCl		30/45	26/28	14,4	20	6
C 5	Apiezon L	2	Chromosorb P	5			11,95	14,4	10
C 6	Silicone SE 30	3	Chromosorb P	5	30/60	29/25	10,0	20	7
C 7	Squalane	1	Fluoropak 80	3	20/80	30/23	7,0	10,0	7
C 8	β,β' oxidipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	17,6	21,6	8
C 9	Carbowax 1500	3	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,5	20	6
C 10	Carbowax 4000	4	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,1	29,5	6
C 12	Apiezon L	2	Fluoropak 80	3	20/80	30/23	5,5	9,0	6
C 13	Ucon 50 HB 2000	6	Chromosorb P	5	60/80	25/23	9,0	20,0	6
C 15	Polypropylène glycol	3	Chromosorb P	5	60/80	25/23	11,7	20,0	8
C 16	Ucon 50 HB 5100	3	Chromosorb P	5	60/80	25/23	10,9	20,0	7,5
C 17	Polyéthylène glycol	3	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,2	20,0	6
C 18	Reoplex 400	3	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,0	20,0	6
C 19	Ucon LB 1715	3	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,0	20,0	6
C 20	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	7,5	30,0	5,5

N°	Solvant chromatographique		Support inerte				Remplissage		Colonne
	Nature	Origine	Nature	Origine	Granulosité MESH	Granulosité AFNOR	Poids de Solvant (g)	% en poids	Longueur (m)
C 21	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	1,80	5	6
C 22	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	3,67	10	6
C 23	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,2	20	6
C 24	Phtalate de diisodécyle	1	Chromosorb P AW	5	60/80	25/23	8,5	20	6
C 25	Silicone SE 52	1	Chromosorb P AW	5	60/80	25/23	8,3	20	6
C 27	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	6,7	15,0	6
C 28	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	0,89	2,5	6
C 29	Phtalate de dioctyle	1	Chromosorb P AW	5	60/80	25/23	9,1	20	6
C 31	Ucon LB 1715	3	Chromosorb P AW	5	60/80	25/23	8,2	20	6
C 33	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	14,6	30	6
C 34	Carbowax 20.000	1	Fluoropak 80	3	20/80	30/23	1,43	2,5	6
C 36	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	14,7	30	6
C 37	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,7	20	6
C 38	Squalane Carbowax 4000	1 4	Chromosorb P	5	45/60	26/25	4,1 4,2	10 10	6
C 39	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	3,8	10	6
C 40	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	23,2	40	6
C 41	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	1,83	5	6
C 42	Silicone DC 200	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,7	20	6

N°	Solvant chromatographique		Support inerte				Remplissage		Colonne
	Nature	Origine	Nature	Origine	Granulosité MESH	Granulosité AFNOR	Poids de Solvant (g)	% en poids	Longueur (m)
C 43	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	0,9	2,5	6
C 44	β,β' thiodipropionitrile	1	Fluoropak 80	3	20/80	30/23	3,0	5	5,6
C 45	Silicone DC 200	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	1,92	5	6
C 46	β,β' thiodipropionitrile	1	Fluoropak 80	3	20/80	30/23	1,55	2,5	6
C 47	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P H.M.D.S.	5	80/100	23/22	1,92	5	6
C 48	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P H.M.D.S.	5	80/100	23/22	0,94	2,5	6
C 49	Carbowax 20.000	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	8,7	20	6
C 50	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb W	5	60/80	25/23	1,17	5	6
C 51	β,β' thiodipropionitrile	1	Firebrick	5	60/80	25/23	1,8	5	6
C 52	β,β' thiodipropionitrile	1	Firebrick	5	60/80	25/23	0,89	2,5	6
C 53	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb W	5	60/80	25/23	0,55	2,5	6
C 55	β,β' thiodipropionitrile	1	Chromosorb P H.M.D.S.	5	80/100	23/22	0,98	2,5	6
C 58	Squalane Carbowax 4.000	1 4	Chromosorb W	5	60/80	25/23	0,67 3,92	3,9 22,9	6
C 59	Squalane Carbowax 4.000	1 4	Chromosorb W	5	60/80	25/23	0,92 3,22	5,1 17,9	6
C 60	Squalane Carbowax 4.000	1 4	Chromosorb W	5	60/80	25/23	0,16 4,07	0,93 23,0	6
C 14	Squalane	1	Chromosorb P	5	60/80	25/23	11,1	23,3	6

RESUME ET CONCLUSIONS

La recherche d'une classification des solvants et des solutés en chromatographie gaz-liquide, nous a conduit à caractériser chacun de ces groupes par deux paramètres. Nous mesurons la polarité d'un solvant par les paramètres k et P^*. Les solutés sont décrits par les termes α^* et β.

Les valeurs de rétention d'un soluté peuvent aussi être prévues. En particulier, l'indice de rétention de KOVATS est connu par une relation simple :

$$I = I^\circ - \frac{\alpha^* P^* + \beta}{k}$$

Une vérification systématique de cette relation montre que dans la majorité des cas la valeur calculée pour I est peu différente de sa valeur expérimentale.

Il en résulte que les calculs permettent de réduire le tâtonnement expérimental et les recherches bibliographiques inhérents à la chromatographie gaz-liquide. Il est en effet possible de connaître très rapidement la polarité du solvant convenant à la séparation envisagée. Nous proposons également une méthode graphique qui permet une nouvelle simplification au prix toutefois d'une légère diminution sur la précision.

Le caractère semi-empirique de la méthode ne permet pas de traiter absolument tous les solvants. Nous avons rencontré quelques cas où une différence notable existe entre valeurs calculées et expérimentales. Ces exceptions ont fait l'objet d'une étude particulière.

Une approche peut-être plus rigoureuse semble être permise par la théorie "semi-cristalline" de la thermodynamique des solutions. Toutefois, actuellement, les calculs ne peuvent être effectués que pour des cas précis ne se rencontrant que rarement en chromatographie gaz-liquide. Nous avons effectué un certain nombre de ces calculs qui permettent de tester la valeur des méthodes.

Afin d'obtenir la colonne chromatographique de polarité souhaitée, il est possible d'utiliser un mélange de deux solvants. Nous montrons sur un exemple expérimental que les résultats obtenus avec une telle colonne peuvent être prédits avec une bonne précision à partir des données pour les deux solvants purs. Cette technique doit pouvoir permettre une diminution du nombre de solvants utilisé en chromatographie gaz-liquide dont l'accroîssement est très certainement excessif.

Le phénomène fondamental de la C.G.L., qui est la solubilisation d'un soluté dans un solvant, n'est malheureusement pas le seul qui se rencontre. Il existe de nombreuses autres interactions dont les plus importantes sont les adsorptions sur le support et sur le film gaz-liquide. Nous montrons que ces phénomènes perturbateurs peuvent être prépondérants. Nous avons mis au point une méthode qui permet d'en mesurer la nature et la grandeur.

- BIBLIOGRAPHIE -

(1) KEULEMANS A.I.M. Gas Chromatography REINHOLD Publ. Corps. 2° Ed. N.Y. 1959

(2) LITTLEWOOD A.B. Gas Chromatography Academic Press N.Y. 1962

(3) PURNELL J.H. Gas Chromatography J. WILLEY N.Y. 1962

(4) TRANCHANT J. et Coll. Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse MASSON, PARIS. 1° Ed. 1964, 2° Ed. 1968.

(5) KOBAYASHI R., CHAPPELEAR P.S., DEANS H.A. Ind.and Eng. Chem. 1967 59 N° 10, 63 - 82

(6) JEQUIER W., ROBIN J. C.R. Acad. Sc. Paris 1968, 266, 972-974.

(7) JEQUIER W., ROBIN J. Chromatographia 1968

(8) CAZENAVE P. Thèse Faculté des Sciences de PAU - 1968

(9) FUKUDA T. Japan Analyst 1959, 62, 627-629

(10) MARTIN R.L. Anal. Chem. 1961, 33 n° 3, 347-352

(11) MARTIN R.L. Anal. Chem. 1963, 35 n° 3, 116-117

(12) MARTIRE D.E. Anal. Chem. 1966, 38 n° 2, 244-250

(13) MARTIRE D.E., PECSOK R.L., PURNELL J.H., Nature 1964, 203, 1279-1280

(14) PECSOK R.L., YLLANA A., ABDUL-KARIM A. Anal. Chem. 1964, 36 n° 3, 452-457

(15) MARTIRE D.E., PECSOK R.L., PURNELL J.H. Trans. Faraday Soc. 1965,61, 2496/508

(16) PECSOK R.L., GRUMP B.H. J. of Phys. Chem. 1967, 71 n° 7, 2202-2209

(17) BONASTRE J., GRENIER P., CAZENAVE P.,Bull. Soc. Chim. F. 1968, 3, 1266-1274

(18) BONASTRE J., GRENIER P., CAZENAVE P.,Bull. Soc. Chim. F. 1968, 9, 3885-3891

(19) BLANDENET G. Thèse INSA de LYON 1965

(20) SCHOLZ R.G. Thèse Ph.D. University of PURDUE 1961

(21) AMBROSE D., JAMES A.T., KEULEMANS A.I.M. ... Gas Chromatography 1960 Butterworths. LONDRES. ou Pure and Appl. Chem. 1 n° 1

(22) EVANS M.B. J. Chromatog. 1963, 12, 2-7

(23) KOVATS E. Helv. Chim. Acta. 1958, 41, 1915-1932

(24) WEHRLI A., KOVATS E. Helv Chim. Acta 1959, 42, 2709-2736

(25) MAUNE B. Thèse de la Faculté des Sciences de DIJON 1965

(26) PRIGOGINE I., DEFAY R. Thermodynamique Chimique DESOER. LIEGE 1950

(27) ROHRSCHNEIDER L.Z., Z. Anal. Chem. 1959, 170, 256-263

(28) HUEBNER V.R. Anal. Chem. 1962, 34 n° 4, 488-491

(29) CHOVIN P.,LEBBE J. Journées Int. d'étude des méthodes de séparations immédiates. PARIS 1961. Conférence publiée par le GAMS en 1962.

(30) CHOVIN P., Bull. Soc.Chim. F. 1964, 8, 1800-1810

(31) CHOVIN P., LEBBE J., J. of Gas Chromatog. 1966, 4 n° 2, 37-41

(32) LITTLEWOOD A.B. J. of Gas Chromatog. 1963, 1 n° 11, 16-29

(33) PITZER Advances in Chem. Phys. 1959, 2, 59-83

(34) LUFT R., PIN C., C.R. Acad. Sc. PARIS 1967, 264 C, 575-578.

(35) LUFT R., PIN C., C.R. Acad. Sc. PARIS 1968

(36) BROWN I. Nature 1960, 188, 1021-1022

(37) BROWN I. J. Chromatog. 1963, 10, 284-293

(38) BROWN I., CHAPMAN I.L., NICHOLSON G.J. Austr. J. Chem. 1968, 21, 1125-1141

(39) ROHRSCHNEIDER L.Z. Z. Anal. Chem. 1965, 211, 18-31

(40) ROHRSCHNEIDER L.Z. J. Chromatog. 1965, 17, 1-12

(41) ROHRSCHNEIDER L.Z. J. Chromatog. 1966, 22, 6-22

(42) BONASTRE J., GRENIER P.,Bull. Soc. Chim. F. 1967, 4, 1395- 1405

(43) BONASTRE J., GRENIER P.,Bull. Soc. Chim. F. 1968, 3, 1292- 1299

(44) BONASTRE J., GRENIER P.,Bull. Soc. Chim. F. 1968, 1, 118- 126

(45) BONASTRE J., GRENIER P., Méthodes Physiques d'Analyses (G.A.M.S.) 1968, 4 n° 3, 304-307

(46) McREYNOLDS W., Gas Chromatography Retention Data. PRESTON 1966 N.Y.

(47) DREISBACH R.R., Physical Properties of Chemical Compounds I, II et III Ed,Staff of Ind. and Eng. Chem. A.C.S. Tomes 15, 22 et 29

(48) JORDAN T.E. Vapour Pressure of Organic Compounds - Interscience N.Y.1954

(49) JAMES A.T., MARTIN A.J.P., Biochem. J. 1952, 50, 679-690

(50) JAMES A.T., MARTIN A.J.P., Analyst 1952, 77, 915-932

(51) PURNELL J.H., SPENCER M.S. Nature 1955, 175, 988-989

(52) LEWIS J.S., PATTON H.W., Anal. Chem. 1956, 28 n° 9, 1370-1373

(53) PATTON H.W., LEWIS J.S., Anal. Chem 1955, 27 n° 2, 170-174

(54) MAIER H.J., KARPATHY O.C. J. Chromatog. 1962, 8, 308-318

(55) PORTER R.S. Anal.Chem. 1964, 36 n° 2, 260-262

(56) CHOVIN P. C.R. Acad. Sc. PARIS 1964, 258, 581, 581

(57) CHOVIN P. Bull. Soc. Chim. F. 1964, , 104

(58) CHOVIN P. Bull. Soc. Chim. F. 1964, , 726

(59) CHOVIN P. Bull. Soc. Chim. F. 1965, , 2124

(60) PAUSCHMANN H. Z. Anal. Chem. 1965, 211, 32-36
(61) LITTLEWOOD A.B. Anal. Chem. 1966, 38, 1031-1041
(62) LITTLEWOOD A.B. J. of Gas Chromatog. 1967, 5 n° 11, 543-545
(63) LITTLEWOOD A.B. Anal. Chem. 1964, 36 n° 8, 1441-1451
(64) WAKSMUNDZKI A. Chem. Anal. (Warsau) 1964, 9, 913-918
(65) WAKSMUNDZKI A. Coll.Czech.Chem.Comm. 1962, 2001-2006
(66) WAKSMUNDZKI A. J. Chromatog. 1965, 18, 232-242
(67) KWOK J., SNYDER R. Anal. Chem. 1968, 40 n° 1, 118-122
(68) EVERETT D.H. Trans. Faraday Soc. 1965, 61 n° 8, 1637-1645
(69) CRUICKSHANK A.J., EVERETT D.H., WESTANAY M.T.
Trans. Faraday Soc. 1965, 61, 235-243
(70) EVERETT D.H., STODDART C.T.H.
Trans. Faraday Soc. 1961, 57, 746-754
(71) CRUICKSHANK A.J., WINDSOR M.L., YOUNG C.L.
Proc. Roy. Soc 1966, A 295, 271-287
(72) ROBIN J., JEQUIER W. Méthodes Physiques d'Analyse (G.A.M.S.)
1968, 4 n° 3, 290-297
(73) HILDEBRAND J.H., SCOTT R.L. The Solubility of nonelectrolytes
DOVER Publ. 3ème Ed. N.Y.
(74) HILDEBRAND J.H., SCOTT R.L. Regular Solutions. PRENTICE-HALL Inc. 1962
(75) MARTIRE D.E., PURNELL J.H., Trans. Faraday Soc 1966, 62, 710-714
(76) ROHRSCHNEIDER L.Z. J. of Gas Chromatog. 1968, 6 n° 1, 5-8
(77) TAKAMINA N., KOJIMA J.,MURAI S., Kogyo. Kagaru. Zasshi.
1959, 62, 1371-1373
(78) MUNSTER A. Les Liquides Simples GAUTHIER VILLARDS - PARIS 1964
(79) ASHWORTH A.J., EVERETT D.H. Trans. Faraday Soc. 1960, 56, 1609-1618
(80) BHATTACHARYYA S.N., MUKHERJEE A., J. of Phys. Chem. 1968, 72, 56-63
(81) BHATTACHARYYA S.N., MITRA R.C., MUKHERJEE A.
J. of Phys. Chem. 1968, 72, 63-67
(82) GUGGENHEIM E.A. Proc. Roy. Soc. 1944, A 183, 203-212
(83) FLORY J.P. Principles of Polymer Chemistry CORNELL Press N.Y. 1953
(84) FLORY J.P. J. Chem. Phys. 1942, 10, 51-61
(85) EVERETT D.H., GAINEY B.W., YOUNG C.L.
Trans. Faraday Soc. 1968, 64 n° 10, 2667-2674

(86) MARTIRE D.E. Anal. Chem. 1961, 33 n° 9, 1143-1147

(87) LANGER S.H., PURNELL J.H., J. Phys. Chem. 1963, 67, 263-270

(88) LANGER S.H., PURNELL J.H., J. Phys. Chem. 1966, 70, 904-909

(89) HICKS C.P., YOUNG C.L. Trans. Faraday Soc. 1968, 64 n° 10, 2675-2682

(90) ROHRSCHNEIDER L.Z., Z. Anal. Chem. 1968, 236, 149-159

(91) NADAU A. D.E.S. PAU 1968

(92) WOLFF J.P. Mises au point de Chimie Analytique 12ème Série MASSON PARIS 1964

(93) PECSAR R.E., MARTIN J.J., Anal. Chem. 1966, 38 n° 12, 1661-1669

(94) MARTIRE D.E., POLLARA L.Z., J. Chem. Eng. Data. 1965, 10, 40-43

(95) DESTY D.H., SWANTON W.T. , J. Phys. Chem 1961, 65, 766-774

(96) CRUICKSHANK A.J., WINDSOR M.L., YOUNG C.L., Proc. Roy. Soc. 1966, A 295, 271-278

(97) EVERED S., POLLARD F.H., J. Chromatog. 1960, 4, 451-457

(98) ROHRSCHEINDER L.Z. Adv. in Chromatog. Volume 4 de la série publiée par GIDDINGS - DEKKER N.Y. 1967

(99) URONE P., PARCHER J.P. Adv. in Chromatog. Volume 6 de la série publiée par GIDDINGS - DEKKER N.Y. 1968

(100) THODOS G. Ind. and Eng. Chem. 1950, 42 n° 8, 1514-1526

(101) THODOS G., PERRY R.E. Ind. and Eng. Chem. 1952, 44 n° 7, 1649-1653

(102) BUTLER J.A.V., RAMCHANDANI C.N., THOMSON D.W. J. Chem. Soc 1935, 280-286

(103) STULL D.R. Ind. and Eng. Chem. 1947, 39 n° 4, 517-540

(104) WILLESSOT D. Thèse POITIERS 1969

(105) ANONYME Bull n° 43 de novembre 1968 d'Electrical Testing and Speed measuring Instrument

(106) BRUYN A. Information Chimie 1968, 65, 83-101
ou Ind. Chim. Belg. 1968, 33 n° 2, 155-163

(107) URONE P., SMITH J.E. Anal. Chem 1962, 34 n° 4, 476-480

(108) PETSEV N., DIMITROV V., J. Chromatog 1968, 34 n° 3, 310-315

(109) PETSEV N., DIMITROV V., J. Chromatog 1965, 20 n° , 15-21

(110) DOOLITTLE A.K. The Technology of solvents and Plasticizers

(111) HICKMAN Ind. and Eng. Chem. 1937, 9, 264

(112) SMALL Trans. Faraday Soc. 1948, 44, 810

(113) KELKER H. Angew. Chem. 1959, 71, 218-220

(114) ANONYME Les Nitriles - DUNOD PARIS 1958

(115) PFEITER Ind. and Eng. Chem. 1954, 46 n° 11, 2342-2345

(116) FERRIS Hydrocarbons Compounds

(117) KREJCI M., RUSEK M. Coll. Cze. Chem. Commun 1968, 33 n° 4, 3448-3456

(118) CADOGAN D.F., CONDER J.R., J. Phys. Chem. 1969, 73 n° 3, 708-712

(119) HAWKES S.J.,MOONEY E.F., Anal. Chem. 1964, 36 n° 8, 1473-1477

(120) OTTENSTEIM D.M. J. of Gas Chromatog. 1963, 1 n° 4, 11-23

(121) PITZER K.S., BREWER L. Thermodynamics Chap. XX Mc GRAW-HILL N.Y. 1961

(122) CASTEIGNAU Communication privée

(123) KOGLIN Handbuch

(124) OTHMER D.F. Ind. and Eng. Chem. 1957, 49 n° 1, 125-141

(125) ANONYME Méthyl Ethyl Ketone. Techn. Publ. Sc. 50-2 SHELL 1950

(126) OTHMER D.F. Ind. and Eng. Chem. 1959, 51 n° 6, 791-796

(127) GNAMM H., SOMMER W. Die lösungsmittel und weichmachungsmittel (Wissenschagtliche) STUGGART 1958)

(128) Handbook of Chemistry and Physics - Chem. Rubber Publ. CLEVELAND 1962

(129) MOWRY D.P. J. of Gas Chromatog. 1966, 4, 433-434

(130) MELLAN I. Industrial Solvents REINHOLD N.W. 1944

(131) ZAESCHMAN Kolloid Z. 1958, 160, 107-114

INDEX DES NOMS D'AUTEURS

ABDUL-KARIM A. : 14
AMBROSE D. : 21
ANONYME : 105, 114, 125
ASHWORTH A.J. : 79

BHATTACHARRYA S.N. : 80
BLANDENET G. : 19
BONASTRE J. : 17, 18, 42, 43, 44, 45
BREWER L. : 121
BROWN I. : 36, 37, 38
BRUYN A. : 106
BUTLER J.A.V. : 102

CADOGAN D.F. : 118
CASTEIGNAU : 122
CAZENAVE P. : 8, 17, 18
CHAPPELEAR P.S. : 5
CHOVIN P. : 29, 30, 31, 56, 57, 58, 59
CONDER J.R. : 118
CRUICKSHANK A.J. : 69, 71, 96

DEANS H.A. : 5
DESTY D.H. : 95
DIMITROV V. : 108, 109
DOOLITTLE A.K. : 110
DREISBACH R. : 47

EVANS M.B. : 22
EVERED S. : 97
EVERETT D.H. : 68, 69, 70, 79, 85

FERRIS : 116
FLORY J.P. : 83, 84
FUKUDA T. : 9

GAINEY B.W. : 85
GNAMM H. : 127
GRENIER P. : 17, 18, 42, 43, 44, 45
GRUMP B.H. : 16
GUGGENHEIM E.A. : 82

HAWKES S.J. : 119
HICKMAN : 111
HICKS C.P. : 89
HILDEBRAND J.H. : 73, 74
HUEBNER V.R. : 28

JAMES A.T. : 21, 49, 50
JEQUIER W. : 6, 7, 72
JORDAN T.E. : 48

KARPATHY O.C. : 54
KELKER H. : 113
KEULEMANS A.I.M. : 1, 21
KOBAYASCHI R. : 5
KOGLIN : 123
KOJIMA J. : 77
KOVATS E. : 21, 23, 24, 78
KREJCI M. : 117
KWOK J. : 67

LANGER S.H. : 87, 88
LEBBE J. : 29, 31
LEWIS J.S. : 52
LITTLEWOOD A.B. : 2, 32, 61, 62, 63

LUFT R. : 34, 35

MAIER H.J. : 54
MARTIN A.J.P. : 49, 50
MARTIN J.J. : 93
MARTIN R.L. : 10, 11
MARTIRE D.E. : 12, 13, 15, 75, 86, 94
MAUNE B. : 25
MELLAN I. : 130
Mc REYNOLDS W.O. : 46
MITRA R.C. : 81
MOONEY E.F. : 119
MOWRY D.P. : 129
MUKHERJEE A. : 80, 81
MUNSTER A. : 78
MURAI S. : 77

NADAU A. : 91

OTHMER D.F. : 124, 126
OTTENSTEIN D.M. : 120

PARCHER J.F. : 99
PATTON H.W. : 52
PAUSCHMANN H. : 60
PECSAR R.E. : 93
PECSOK R.L. : 13, 14, 15, 16
PERRY R.E. : 101
PETSEV N. : 108, 109
PFEITER : 115
PIN C. : 34, 35
PITZER K.S. : 33, 121
POLLARA L.Z. : 94

POLLARD F.H. : 97
PORTER R.S. : 55
PRIGOGINE I. : 26
PURNELL J.H. : 3, 13, 15, 51, 75, 87, 88

RAMCHANDANI C.N. : 102
ROBIN J. : 6, 7, 72
ROHRSCHNEIDER L.Z. : 27, 39, 40, 41, 76, 90, 98
RUSEK M. : 117

SCHOLZ R.G. : 20
SMALL : 112
SMITH J.E. : 107
SNYDER R. : 67
SOMMER W. : 127
SPENCER M.S. : 3
STODDART C.T.H. : 70
STRICKLER H. : 78
STULL D.R. : 103
SWANTON W.T. : 95

TAKAMINA N. : 77
THODOS G. : 100, 101
TRANCHANT J. : 4

URONE P. : 99, 107

VILLESSOT D. : 104

WAKSMUNDI A. : 64, 65, 66
WEHRLI A. : 24
WESTANAY M.T. : 69
WINDSOR M.L. : 71, 96

WOLPP J.P. : 92

YLLANA A. : 14
YOUNG C.L. : 71, 85, 89

ZAESCHMAN : 131

- NOMENCLATURE -

I - ALPHABET LATIN

A : Pente des droites représentatives de la fonction reliant I à k - Relation XIX - Valeur dans les annexes 4 et 6.

A_B : Valeur de A pour le benzène.

a : Pente des droites représentatives de la fonction $\Gamma \rightarrow F(P)$ - Relation XVIII - Valeur dans le tableau n° 2.

a' : Paramètre mesurant l'absorption sur le film gaz-liquide Partie I, chapitre IV.

A_R : En indice, désigne un hydrocarbure aromatique.

B : Origine des droites représentatives de la fonction reliant I à k - Relation XIX - Valeur dans les annexes 4 et 6.

B_B : Valeur de B pour le benzène

F_A, F_D, F_N : Fraction de rétention de BROWN.

I_x : Indice de rétention de KOVATS pour un composé x. Relation VII - Exemple de calcul n° 4.

I_x^o : Indice de rétention d'un composé x pour un solvant idéal pour lequel tous les coefficients d'activité sont égaux à 1 - Définition : relation XV - Valeur dans l'annexe 3.

I'_x : Indice de rétention d'un composé x par rapport aux n-alkylbenzène - Première partie, chapitre V.

K : Coefficient de partage d'un soluté entre la phase gazeuse et le solvant.

k° : Pente de la courbe reliant $\log P^\circ_x$ à I°_x - Définition : relation XII - Valeur dans l'annexe 2.

k : Pente de la courbe reliant $\log (V^\circ_R)'_x$ à I°_x - Définition : relation XI - Valeur dans l'annexe 5.

k : Constante de BOLTZMANN.

m_f : Masse de solvant dans une colonne chromatographique.

M_f : Masse molaire du solvant.

n : Nombre de plateaux théoriques d'une colonne chromatographique.

n_f : Nombre de molécules de solvant dans une colonne chromatographique.

P : Première valeur de la polarité d'un solvant chromatographique - Définitions par les relations X et XIII - Valeur dans le tableau 7 et l'annexe 5.

P^* : Seconde valeur de la polarité d'un solvant chromatographique - Définition par la relation XXIII.

P' : Paramètre de l'équation reliant Γ à P - Relation XVIII et tableau n° 3.

p° : Pression de vapeur du soluté - Valeur dans l'annexe n° 1 pour les n-alcanes et n° 3 pour les autres solutés.

R : Constante des gaz parfaits - En C.G.L. la valeur de R est 6.3 ml.mm/mole.deg lorsque les volumes de rétention sont exprimés en millilitres et les pressions en mm de mercure, et de 80.5 atm.ml/mole.deg lorsque la pression est exprimée en atmosphère.

S : Nombre de plateaux théoriques effectifs de PURNELL.

T : Température en degrés KELVIN.

T_C : Température de la colonne chromatographique en degré KELVIN.

T° : 273,15 degrés KELVIN.

$(V_R^\circ)'$, V_g : Voir tableau des valeurs de rétention

V : Volume molaire (1) du soluté, (5) ou (2) du solvant.

W : Nombre de configuration.

X : Fractions molaires des solvants dans les colonnes composites.

x : Fraction molaire du soluté.

Z : En indice : désigne le n-hexane
: En paramètre : sa valeur est 6.

z : En indice : désigne un n-alcane
: En paramètre : sa valeur est égale au nombre d'atome de carbone du n-alcane.

z : Nombre de places occupées par une molécule dans un réseau semi-cristallin (Quatrième partie).

II - ALPHABET GREC

α : Volume de rétention relatif.

α^* : Pente des courbes $\Gamma_{vol} \rightarrow F(P^*)$ - Relation XXIV - Valeur dans l'annexe n° 4.

β : Origine des courbes $\Gamma_{vol} \rightarrow F(P^*)$ - Relation XXIV - Valeur dans l'annexe n° 4.

Γ_x : Logarithme du coefficient d'activité relatif d'un composé x, par rapport à l'hexane - Définition par les relations XVI et XVII - Valeur dans le tableau n° 1 - Exemple de calcul n° 2.

Γ_{apol} : Partie de Γ_x due à la chaine carbonée d'un soluté - Définition par la relation XXI - Exemple de calcul n° 3.

Γ_{pol} : Partie de Γ_x due au groupement fonctionnel polaire d'un soluté - Définition par la relation XXII - Exemple de calcul n° 3 -

Γ_{ath} : Valeur de Γ_x dans le cas des solutions athermales.

Γ_{th} : Valeur de Γ_x dans le cas des solutions régulières.

Γ_{mel} : Valeur de Γ_x pour une colonne chromatographique composite.

γ_x° : Coefficient d'activité d'un soluté à dilution infinie.

γ_r° : Coefficient d'activité relatif d'un composé par rapport à l'hexane.

Δg^e, Δh^e, Δs^e : Grandeurs thermodynamiques d'excès dues à un mélange (valeurs molaires partielles).

δ : Paramètre de solubilité de HILDEBRAND.

ε : Rapport des γ° de l'haxane sur deux solvants (colonnes composites).

Π : Taux d'imprégnation d'un support en solvant

$$\Pi = 100 \frac{m_f}{m_f + m_{support}}$$

Π' : Pourcentage en poids d'un solvant dans une colonne composite

$$\Pi'_1 = \frac{m_{f(solvant\ 1)}}{m_{f(solvant\ 1)} + m_{f(solvant\ 2)}}$$

τ : Demi largeur d'un pic chromatographique au point d'inflexion.

ω : Largeur à la base d'un pic chromatographique assimilé à un triangle.

III - VALEURS DE RETENTION

d_R : Distance de rétention, mesurée sur le chromatogramme entre le départ et le sommet du pic (en mm).

d'_R : Distance de rétention réduite - Distance, en mm, mesurée sur le chromatogramme entre le sommet du pic d'un composé et celui d'un composé non retenu (air, méthane ...).

D_S : Débit du gaz vecteur mesuré à la sortie de le colonne, à la température ambiante Ta et sous la pression atmosphérique. Si on utilise un débitmètre à bulle de savon, il est nécessaire de corriger le débit D mesuré de la préssion de vapeur de l'eau P_A

$$D_S = \frac{D(P_A - P_e)}{P_A}$$

D°_S : Débit du gaz vecteur à la température de la colonne, corrigé de la perte de charge

$$D^\circ_S = j \frac{T_c}{Ta} D_S$$

j : Facteur de perte de charge de JAMES et MARTIN

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_e/P_S)^2 - 1}{(P_e/P_S)^3 - 1}$$

P_e : Pression du gaz vecteur à l'entrée de la colonne.

P_S : Pression du gaz vecteur à la sortie de la colonne.

T'_R : Temps de rétention réduit = $\frac{d'_R}{u_\varepsilon}$ mn

u_ε : Vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur (mm/mn)

V'_R : Volume de rétention réduit, à la température ambiante et sous la pression atmosphérique

$$V'_R = D_S \times T'_R \text{ ml}$$

$(V^\circ_R)'$: Volume de rétention absolu, à la température de la colonne et corrigé de la perte de charge

$$(V^\circ_R)' = D^\circ_S \times T'_R \quad \text{ml}$$

V^*_g : Volume de rétention spécifique expérimental, ramené à 0° et à 1 g de solvant

$$V_g = \frac{273}{m_f T_c} (V^\circ_R)'$$

$$V^*_g = V_g + V_{gL} + V^*_{gS}$$

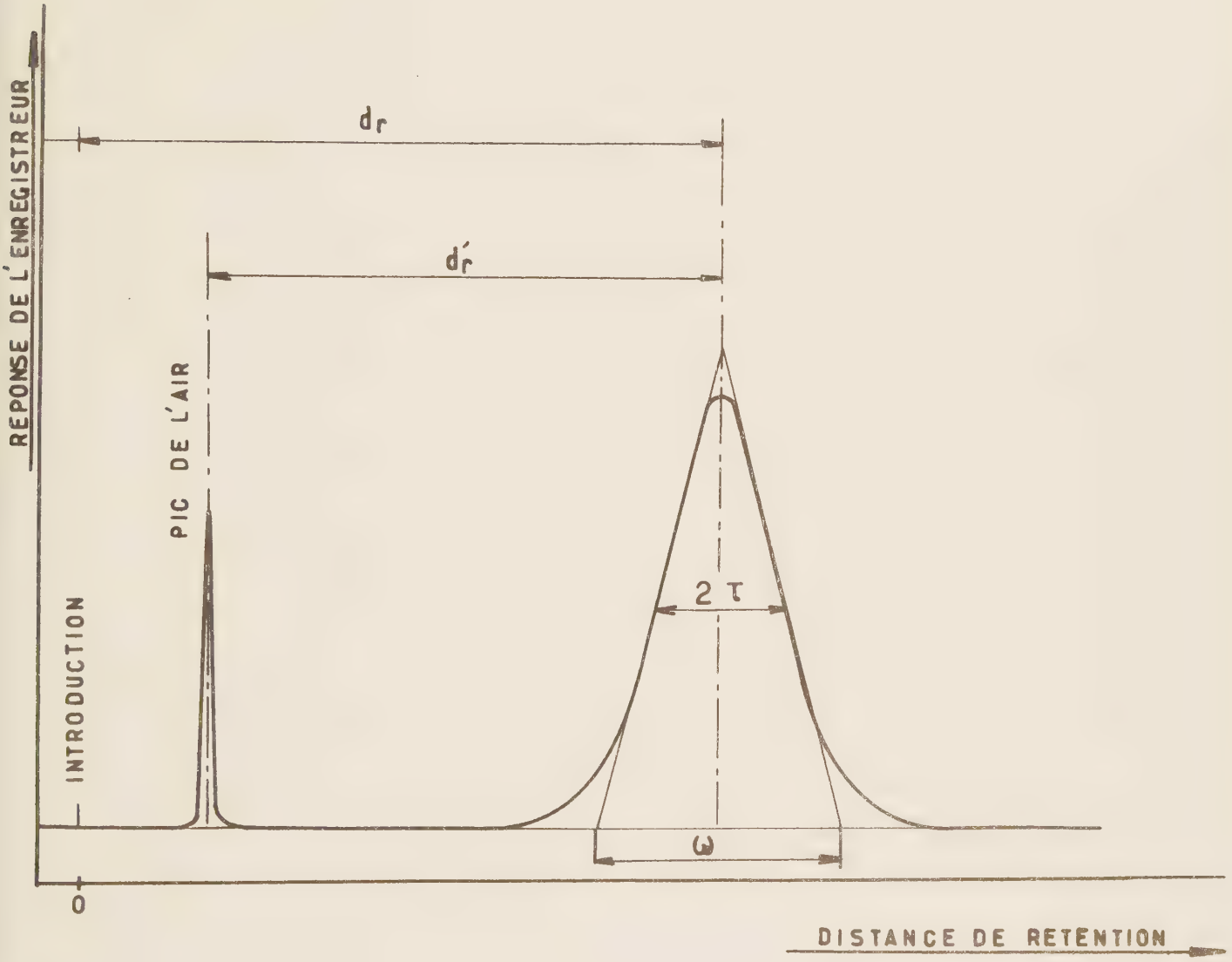
V_g : Volume de rétention spécifique du à la solubilisation

$$V_g = \frac{RT^\circ}{\gamma^\circ p^\circ M_f} = \frac{1.7.10^7}{\gamma^\circ p^\circ M_f}$$

V_{gL} : Volume de rétention spécifique du à l'adsorption sur le film gaz-liquide.

V_{gS} : Volume de rétention spécifique du à l'adsorption sur le support.

CHROMATOGRAMME



- SOMMAIRE DU TOME II -

- ANNEXES -

Annexe n° 1

Pression de vapeur des alcanes normaux ..... A 1

Annexe n° 2

Valeur de k° ..... A 3

Annexe n° 3

Valeur des pressions de vapeur des indices de rétention I° de divers solutés ..... A 5

Annexe n° 4

Valeur des paramètres α^*, β, A et B ..... A 13

Annexe n° 5

Caractéristiques chromatographiques des solvants .... A 23

Propriétés physiques des solvants ..... A 33

Annexe n° 6

Calcul des indices de rétention par la première méthode ..... A 51

Tableau n° 1 - Valeur de A et B pour les hydrocarbures aromatiques ..... A 53

Tableau n° 2 - Valeur de A et B pour les alcools ..... A 54

Tableau n° 3 - Valeur de A et B pour les cétones ..... A 55

Tableau n° 4 - Squalane ..... A 56

Tableau n° 5 - Apiezon L ..... A 57

Tableau n° 6 - Polypropylène glycol ..... A 58

Tableau n° 7 - Ucon 50 HB 2000 ..... A 60

Tableau n° 8 - Ucon 50 HB 5100 ..... A 62

Tableau n° 9 - Carbowax 1500 ..... A 64

Tableau n° 10 - Carbowax 4000 ..... A 65

Tableau n° 11 - Reoplex 400 ..... A 67

Tableau n° 12 - Polyéthylène glycol ..... A 69

Tableau n° 13 - β, β' oxidipropionitrile ..... A 71

Annexe n° 7

Vérification de la relation

$$I = I° - \frac{\alpha^* p^* + \beta}{k}$$ ..... A 73

Annexe n° 8

Résultats des colonnes composites ..... A 85

Tableau n° 1 - Description des colonnes ..... A 86

Tableau n° 2 - Valeur de k, P et p^* à 100° ..... A 87

Tableau n° 3 - Valeurs des volumes de rétention relatifs ..... A 88

Tableau n° 4 - Valeur de Γ_x ..... A 89

Tableau n° 5 - Valeurs des indices de rétention ..... A 90

Annexe n° 9

Représentation des courbes $I \rightarrow f(1/k)$ ..... A 91

ANNEXE 1 - PRESSION DE VAPEUR DES ALCANES NORMAUX EN mm DE MERCURE

Ces valeurs ont été calculées à partir des données de DREISBACH (47). On peut également utiliser les équations de THODOS (100)(101).

	60°	80°	100°	120°	140°	160°
n-Pentane	1608	2760	4438	6822	10005	14320
n-Hexane	572,7	1068	1845	2994	4629	6873
n-Heptane	210,2	427,8	795,8	1375	2230	3463
n-Octane	78,65	175,0	351,2	647,4	1108	1807
n-Nonane	30,02	72,61	157,8	310,5	570,9	964,0
n-Décane	11,43	30,55	71,78	151,4	176,2	523,6
n-Undécane	4,41	12,92	32,89	74,47	152,4	287,8
n-Dodécane	1,72	5,50	15,17	36,90	79,56	159,9
n-Tridécane		2,33	7,02	17,81	45,68	95,48
n-Tétradécane		0,99	3,25	9,12	22,52	49,98
n-Pentadécane		0,42	1,57	4,56	12,01	28,18
n-Hexadécane			0,72	2,35	6,57	16,16

ANNEXE 2 - VALEUR DE k°

$$k^\circ = \frac{1}{100\ (z - 6)}\ \log\ \frac{p^\circ_{hexane}}{p^\circ_z}$$

Alcane z	60°	80°	100°	120°	140°	160°
n-Heptane	0,004352	0,003975	0,003651	0,003379	0,003171	0,002977
n-Octane	0,004311	0,003928	0,003602	0,003325	0,003094	0,002901
n-Nonane	0,004281	0,003890	0,003560	0,003279	0,003043	0,002844
n-Décane	0,004250	0,003859	0,003526	0,003240	0,003000	0,002795
n-Undécane	0,004228	0,003825	0,003497	0,003208	0,002965	0,002756
n-Dodécane	0,004212	0,003814	0,003475	0,003182	0,002931	0,002722
n-Tridécane	0,004204	0,003800	0,003457	0,003179	0,002865	0,002653
n-Tétradécane	0,004202	0,003790	0,003442	0,003145	0,002891	0,002673

ANNEXE 3

VALEURS DES PRESSIONS DE VAPEUR ET DES INDICES DE RETENTION I° POUR DIVERS SOLUTES

Les pressions de vapeur des solutés ont été relevées dans plusieurs tables. Elles peuvent être des valeurs expérimentales ou plus fréquemment des valeurs calculées à partir d'équations d'Antoine relevées dans la littérature.

Nous avons dû fréquemment faire un choix parmi plusieurs méthodes conduisant à des valeurs discordantes. Ce choix a été fait en recherchant dans la littérature des valeurs expérimentales suffisamment précises pour servir de référence.

Pour quelques composés, nous avons utilisé la méthode de D.F. OTHMER (124)(126). L'auteur démontre que le logarithme de la pression de vapeur d'un soluté est une fonction linéaire de cette valeur pour l'eau :

$$\log p^{\circ}_{x} = m \log p^{\circ}_{eau} + c$$

Les valeurs de m et c que nous avons utilisées sont celles de l'auteur.

Enfin, lorsque aucune donnée n'est disponible, nous avons dû estimer les valeurs des I°. Nous utilisons dans ce cas la linéarité entre cette valeur et les points d'ébullition des composés d'une famille chimique.

ANNEXE 3 - VALEURS DES PRESSIONS DE VAPEUR ET DES INDICES DE RETENTION I°

$$I° = 100 \frac{\log P°_Z/P°_X}{\log P°_Z/P°_{Z+1}} + 100\ Z$$

Tableau n° 1

	80		100		120		140		Ref P°
	P°	I°	P°	I°	P°	I°	P°	I°	
Benzène	759,0	637,4	1352	636,9	2250	636,8	3540	636,7	47
Toluène	291,1	743,1	556	743,8	984	744,2	1633	744,9	47
Ethyl benzène	125,6	837,7	257,1	838,9	482,0	840,2	841,4	841,4	47
p- xylène	117,1	845,6	240,4	847,3	452,8	848,7	794,1	850,0	47
m- xylène	113,2	849,5	233,6	852,5	442,1	851,9	778,6	852,9	47
o- xylène	94,97	869,5	198,5	871,2	379,8	872,6	675,1	874,0	47
Propyl benzène	57,15	927,7	124,7	929,8	246,6	932,1	451,8	934,1	47
Isopropyl benzène	72,54	900,1	155,0	902,2	302,0	903,8	544,9	905,8	47
Triméthyl-1,3,5 benzène	45,08	955,1	101,0	956,7	205,1	957,7	384,2	958,7	47
Triméthyl-1,2,4 benzène	39,06	971,6	88,13	973,9	184,3	972,6	339,0	977,6	47
Triméthyl-1,2,3 benzène	30,79	999,1	70,81	1001,6	147,1	1004,1	280,7	1006,3	47
Méthyl-1 éthyl-4 benzène	51,6	939,5	113,4	941,9	227	943,8	418	945,9	47

Tableau n° 2

	80		100		120		140		Ref P°
	P°	I°	P°	I°	P°	I°	P°	I°	
Méthyl-1 éthyl-3 benzène	51,9	938,7	114	940,6	229,6	942,0	424,7	943,6	47
Méthyl-1 éthyl-2 benzène	45,6	953,7	101,6	955,8	205,2	957,7	382,2	959,5	47
n-butyl benzène	23,71	1029,4	55,85	1032,0	118,3	1034,7	229,6	1037,1	47
isobutyl benzène	36,22	980,3	81,68	983,6	169,6	984,1	312,8	989,8	47
sec-butyl benzène	35,38	983,0	79,96	986,2	163,5	989,3	307,6	992,3	47
tert-butyl benzène	40,7	966,8	91,2	969,4	185	972,1	345	974,9	47
diéthyl-1,4 benzène	23,2	1032	55,0	1034	116,9	1036	227,4	1038	47
diéthyl-1,3 benzène	24,9	1024	58,8	1025	124,6	1027	241,9	1029	47
diéthyl-1,2 benzène	23,1	1032	54,7	1034	116,2	1036	225,8	1038	47
Méthyl-1 isopropyl-4 benzène	31,14	997,8	71,09	1001,1	146,5	1004,6	277,5	1008,0	47
Méthyl-1 isopropyl-3 benzène	33,10	990,7	75,28	993,8	154,7	997,0	292,3	1000,1	47
Méthyl-1 isopropyl-2 benzène	29,0	1003	68,2	1006,4	141,2	1009,7	275,0	1013,1	47
Cyclopentane	1890	540	3121	540	4870	541		542	47
Méthyl cyclopentane	971,3	611	1679	611	2725	612	4199	612	47
Ethyl cyclopentane	369,9	717	687,9	718	1189	719	1935	721	47
Cyclohexane	743,4	636	1310	640	2162	640	3375	642	47
Méthyl cyclohexane	404,5	704	740,3	711	1260	711	2028	711	47
Ethyl [illegible]	151,6	818	300,9	820	550,2	824	940,0	826	47

Tableau n° 3

	80		100		120		140		Ref P°
	P°	I°	P°	I°	P°	I°	P°	I°	
Dichlorométhane	2650	504	4402	501	5482	500	10300	500	47
Chloroforme	1303	579	2222	579	3562	579	5435	579	47
Tétrachlorure de carbone	843,5	626	1476	626	2422	626	3730	629	47
Chloro-1 propane	2075	530							47
Chloro-1 butane	797,3	632	1415	631	2349	631			47
Chloro-1 pentane	316,9	733	604,4	733	1068	733	1771	733	47
Chloro-1 hexane	129,9	832	266,8	833	502,6	833	881,3	830	47
Chloro-1 heptane	54,3	933	121	934	241	934	449	935	47
Acétone	1611,2	557	2789	553	4568	549	7091	544	123
Butanone	770,4	637	1395,7	636	2286	636		636	125
Pentanone-2	291,5	745	675	720	1408	697	2634	677	124
Pentanone-3	296	740	685	718	1427	696	2666	676	124
Hexanone-2	100	862	252	842	580	819		798	124
Hexanone-3		850		830		810		790	Estimations
Heptanone-2	38	974	102	955	243	933	531	910	103
Heptanone-3		970		947		923		900	Estimations
Heptanone-4	43	960	121	934	301	907	556	880	124

Tableau n° 4

	80		100		120		140		Ref P°
	P°	I°	P°	I°	P°	I°	P°	I°	
Octanone-2	25,0	1022	62,7	1017	140,1	1012	278,0	1008	124
Octanone-3		1015		1001		987		973	Estimations
Méthanol	1341	576	2624	560	4754	544	8079	528	123
Ethanol	812,4	630	1528,0	622	3225	611	5689	600	123
Propanol-1	367	717	854	692	1790	666	3360	644	124
Propanol-2	667	652	1486	625		601			124
Butanol-1	165,4	805	388,5	785	836,4	764		744	48
Méthyl-2 propanol-1	255	760	575	740	1174	721		700	102
Butanol-2	347	723	775,7	703	1546	685		665	102
Méthyl-2 propanol-2	691	648	1450	629	2736	612		594	102
Pentanol-1	75,8	895	189	877	417	860	817	842	102
Méthyl-2 butanol-1		853		833		813		803	Approximations
Méthyl-3 butanol-1	95,3	869	238,6	848	523,3	829		819	102
Pentanol-2	157	812	375	792	760	779		759	102
Méthyl-2 butanol-2	326	730	714	713	1397	702		688	102
Pentanol-3		799		779		759		739	Approximations
Hexanol-1	30,9	999	85,0	979	203	959	430	941	102

Tableau n° 5

	80		100		120		140		Ref P°
	P°	I°	P°	I°	P°	I°	P°	I°	
Méthyl-2 pentanol-1	50,3	942	126	926	290	911	582	896	124
Hexanol-2	67,1	910	172	888	386	868	764	856	48
Méthyl-2 pentanol-2	169	802	377	790	744	785		777	48
Hexanol-3	92,4	872	217	859	458	845	885	836	48
Méthyl-3 pentanol-3		833		812		791		770	Estimations
Méthyl-2 hexanol-2		905		884		863		842	Estimations
Heptanol-3		949		938		927		916	Estimations
Ethyl-3 pentanol-3		912		890		868		846	Estimations
Heptanol-4		979		959		939		919	Estimations
Acétate de méthyle	1581	560	2782	553	3658	549	3851	545	48
Acétate d'éthyle			1512	624	2584	619	4165	614	48
Acétate de propyle	372,8	715		712	1284	709	2166	698	48
Acétate de butyle	159	810	343	803	682	793			48
Acétate de pentyle	69,4	906	156,4	901	316,3	894	621,0	887	48
Acétate d'hexyle				992		986			Estimations
Formate de méthyle	3504		5768	470	9014	469	13581	461	48
Formate d'éthyle	1710	550	2949	553	4780	545	7349	540	48

Tableau n° 6

	80		100		120		140		Ref P°
	P°	I°	P°	I°	P°	I°	P°	I°	
Formate de Propyle		641	1338	638	2288	635	3671	632	48
Formate de butyle	320	732	640	722	1193	714			48
Formate d'isobutyle			811	698	1459	693	2470	687	48
Formate de butyle secondaire	478	688	926	682		677			48
Formate d'isoamyle	184	793	370	793	679	793	1162	796	48
Formate de pentyle						706			Estima-tions
Propionate de méthyle	749	639	1428	630	2514	623	4067	617	124
Propionate d'éthyle	389	710	777	703	1426	696	2390	690	124
Propionate de propyle	179	796	373	793	715	785	1426	785	124
Ether diéthylique	2950	495	4730	493	7380	493	10770	490	48
Ether dipropylique	556	672	1024	670	1747	670	2750	670	124
Ether dibutylique	107	854	226	854	438	852	799	850	48
Ether diamylique	32,0	995	74,8	995		995			48
Ether diisopropylique	1080	596	1890	596	3070	598	4650	600	124
Ether diisoamylique	28,7	1006	69,1	1005	149,0	1004	287	1003	124

ANNEXE N° 4

Dans les tableaux de cette annexe nous avons rassemblé les valeurs des paramètres α, β, A et B pour les solutés étudiés.

Les nombres marqués dans la seconde colonne renvoient respectivement à la figure et à la courbe de l'annexe 9 représentant la variation de I en fonction de 1/k pour la température de 120°.

ANNEXE N° 4 - TABLEAU 1

VALEURS DES PARAMETRES A, B, α^* et β

Solutés		température	α^*	β	A	B
Benzène	1-1	80	-0,0100	0	Voir annexe n° 6 tableau n° 1	
		100	-0,0100	0		
		120	-0,0100	0		
		140	-0,0100	0		
Toluène	1-2	80	-0,0093	-0,015		
		100	-0,0093	-0,020		
		120	-0,0093	-0,036		
		140	-0,0093	-0,032		
Ethyl benzène	1-3	80	-0,0093	-0,038		
		100	-0,0093	-0,038		
		120	-0,0093	-0,052		
		140	-0,0093	-0,0066		
p-Xylène	1-4	80	-0,0090	+0,047		
		100	-0,0090	0,047		
		120	-0,0090	0,043		
		140	-0,0090	0,057		
m-Xylène	2-1	80	-0,0093	0,050		
		100	-0,0093	0,049		
		120	-0,0093	0,046		
		140	-0,0093	0,060		
o-Xylène	1-5	80	-0,0097	0,032		
		100	-0,0097	-0,007		
		120	-0,0097	-0,0024		
		140	-0,0097	-0,013		
Propyl benzène	1-6	80	-0,0089	0,033		
		100	-0,0089	0,006		
		120	-0,0089	-0,005		
		140	-0,0090	-0,008		
Isopropyl benzène	2-2	80	-0,0086	+0,027		
		100	-0,0087	-0,009		
		120	-0,0087	-0,023		
		140	-0,0087	-0,013		
Triméthyl 1,3,5 benzène	2-3	80	-0,0089	0,064		
		100	-0,0089	0,020		
		120	-0,0089	-0,010		
		140	-0,0089	-0,009		

ANNEXE N° 4 - TABLEAU 2

Solutés		température	α^*	β	A	B
Triméthyl 1,2,4 benzène	2-4	80	-0,0098	0,067	Voir annexe n° 6	
		100	-0,0098	0,027	tableau n° 1	
		120	-0,0098	0,000		
		140	-0,0098	-0,015		
Butyl benzène	2-5	80	-0,0086	0,041		
		100	-0,0087	0,013		
		120	-0,0087	0,002		
		140	-0,0087	-0,002		
Isobutyl benzène	3-5	80	-0,0080	0,007		
		100	-0,0080	-0,008		
		120	-0,0080	-0,026		
		140	-0,0081	0,005		
p-Cymène	5-9	80	-0,0081	0,009		
		100	-0,0081	0,021		
		120	-0,0081	-0,038		
		140	-0,0082	-0,003		
Cyclohexane	3-1	100	-0,0026	-0,094	1,064	360
		120	-0,0026	-0,075	0,951	360
Chlorure de méthylène	6-3	120	-0,0136	0,061	4,522	-964
Chloroforme	4-5	120	-0,0127	0,007	4,233	-788
Tétrachlorure de carbo.	3-6	120	-0,0074	-0,060	2,434	-171
		100	-0,0074	-0,057		
Acétone	4-2	80	-0,0139	0,515	Voir annexe n° 6	
		100	-0,0139	0,438	tableau n° 3	
		120	-0,0138	0,375		
		140	-0,0138	0,354		
Butanone	4-4	80	-0,0130	0,387		
		100	-0,0130	0,338		
		120	-0,0130	0,303		
		140	-0,0130	0,305		
Pentanone-2	4-6	80	-0,0120	0,379		
		100	-0,0118	0,256		
		120	-0,0116	0,156		
		140	-0,0114	0,109		

ANNEXE N° 4 - TABLEAU 3

Solutés		Température	α^*	β	A	B
Pentanone-3	5-1	80	-0,0113	0,328	Voir annexe n° 6	
		100	-0,0111	0,211	Tableau n° 3	
		120	-0,0114	0,127		
		140	-0,0107	0,089		
Hexanone-2	5-3	80	-0,0113	0,377		
		100	-0,0111	0,270		
		120	-0,0109	0,174		
		140	-0,0107	0,124		
Hexanone-3	5-2	80	-0,0110	0,374		
		100	-0,0108	0,265		
		120	-0,0106	0,180		
		140	-0,0104	0,133		
Heptanone-2	5-6	80	-0,0112	0,413		
		100	-0,0110	0,306		
		120	-0,0108	0,211		
		140	-0,0106	0,152		
Heptanone-3	5-5	80	-0,0102	0,389		
		100	-0,0100	0,275		
		120	-0,0098	0,179		
		140	-0,0096	0,123		
Heptanone-4	5-4	80	-0,0100	0,413		
		100	-0,0098	0,286		
		120	-0,0095	0,184		
		140	-0,0093	0,117		
Octanone-2	5-7	80	-0,0099	0,169		
		100	-0,0098	0,133		
		120	-0,0098	0,106		
		140	-0,0098	0,132		
Octanone-3	5-8	80	-0,0098	0,226		
		100	-0,0098	0,195		
		120	-0,0095	0,107		
		140	-0,0094	0,083		
Acétate de méthyle	6-1	120	-0,0113	0,224	3,584	- 668
éthyle	6-2	120	-0,0104	0,177	3,328	- 500
propyle	6-4	120	-0,0103	0,164	3,307	- 400
butyle	6-5	120	-0,0103	0,121	3,350	- 315
pentyle	7-7	120	-0,0100	0,077	3,293	- 183
hexyle		120	-0,0101	0,084	3,330	- 102

ANNEXE N° 4 - TABLEAU 4

Solutés		Température	α^*	β	A	B
Formiate de méthyle	4-1	120	-0,0125	0,297	3,915	- 877
éthyle	7-1	120	-0,0112	0,227	3,547	- 660
propyle	7-3	120	-0,0109	0,168	3,505	- 540
butyle	7-5	120	-0,0104	0,092	3,413	- 405
pentyle		120	-0,0104	0,053		
hexyle		120	-0,0107	0,012	3,605	
isobutyle	7-4	120	-0,0100	0,125	3,245	- 385
butyle secd.		120	-0,0099	0,105	3,231	- 390
Propionate de méthyle	7-2	120	-0,0113	0,196	3,612	- 588
éthyle	11-1	120	-0,0100	0,141	3,229	- 380
propyle	11-2	120	-0,0100	0,136	3,234	- 287
butyle	11-3	120	-0,0094	0,047	3,130	- 150

ANNEXE N° 4 - TABLEAU 5

Solutés		Température	α^*	β	A	B
Ether dipropylique	3-2	120	- 0,0038	0,024	1,281	259
dibutylique	3-3	120	- 0,0040	0	1,348	421
diamylique	3-4	120	- 0,0032	- 0,174	1,256	650
Méthanol	(1) 8-1	80 1	- 0,0131	0,331	Voir Annexe n° 6 Tableau n° 2	
		100 1	- 0,0129	0,298		
		120 1	- 0,0128	0,245		
	(2) 12-1	120 2	- 0,0174	0,728		
		140 1	- 0,0126	0,243		
Ethanol	(1) 8-2	80 1	- 0,0125	0,326		
		100 1	- 0,0125	0,300		
		120 1	- 0,0124	0,262		
	(2) 12-2	120 2	- 0,0166	0,713		
		140 1	- 0,0123	0,279		
Propanol-1	(1) 8-3	80 1	- 0,0127	0,270		
		100 1	- 0,0125	0,220		
		120 1	- 0,0122	0,125		
	(2) 12-3	120 2	- 0,0159	0,506		
		140 1	- 0,0120	0,113		
Propanol-2	(1) 4-3	80 1	- 0,0118	0,327		
		100 1	- 0,0116	0,244		
		120 1	- 0,0113	0,152		
		140 1	- 0,0111	0,183		
Butanol-1	(1) 8-6	80 1	- 0,0126	0,245		
		100 1	- 0,0124	0,137		
		120 1	- 0,0122	0,097		
	(2) 12-4	120 2	- 0,0155	0,458		
		140 1	- 0,0120	0,085		
Méthyl-2 propanol-1	(1) 9-2	80 1	- 0,0123	0,222		
		100 1	- 0,0122	0,167		
		120 1	- 0,0120	0,117		
		140 1	- 0,0118	0,082		
Butanol-2	(1) 9-2	80 1	- 0,0120	0,263		
		100 1	- 0,0118	0,201		
		120 1	- 0,0117	0,141		
		140 1	- 0,0115	0,100		
Méthyl-2 propanol-2	(1) 9-1	80 1	- 0,0116	0,330		
		100 1	- 0,0114	0,279		
		120 1	- 0,0112	0,233		
		140 1	- 0,0111	0,205		
Pentanol-1	(1) 9-5	80 1	- 0,0128	0,208		
		100 1	- 0,0126	0,135		
		120 1	- 0,0124	0,114		
	(2) 12-5	120 2	- 0,0152	0,390		
		140 1	- 0,0123	0,088		

ANNEXE N° 4 - TABLEAU N° 6

Solutés		Température		α^*	β
Méthyl-2 butanol-1	(1) 9-4	80	1	- 0,0130	0,239
		100	1	- 0,0128	0,158
		120	1	- 0,0127	0,105
		140	1	- 0,0126	0,096
Méthyl-3 butanol-1	(1) 10-1	80	1	- 0,0122	0,212
		100	1	- 0,0120	0,113
		120	1	- 0,0118	0,054
		140	1	- 0,0118	0,083
Pentanol-2	(1) 7-6	80	1	- 0,0114	0,198
		100	1	- 0,0112	0,137
		120	1	- 0,0111	0,106
		140	1	- 0,0109	0,067
Méthyl-2 butanol-2	(1) 8-4	80	1	- 0,0110	0,226
		100	1	- 0,0109	0,149
		120	1	- 0,0108	0,130
		140	1	- 0,0107	0,130
Pentanol-3	(1) 8-5	80	1	- 0,0117	0,212
		100	1	- 0,0115	0,156
		120	1	- 0,0113	0,100
		140	1	- 0,0111	0,056
Hexanol-1	(1) 10-5	80	1		
		100	1	- 0,0128	0,162
		120	1	- 0,0126	0,108
		120	2	- 0,0150	0,394
		140	1	- 0,0125	0,072
Méthyl-2 pentanol-1	(1) 11-6	80	1	- 0,0124	0,170
		100	1	- 0,0122	0,121
		120	1	- 0,0121	0,072
		140	1	- 0,0119	0,047
Hexanol-2	(1) 10-2	80	1	- 0,0119	0,245
		100	1	- 0,0117	0,174
		120	1	- 0,0115	0,094
		140	1	- 0,0114	0,090
Méthyl-2 pentanol-2	(1) 9-3	80	1	- 0,0111	0,183
		100	1	- 0,0110	0,131
		120	1	- 0,0109	0,125
		140	1	- 0,0108	0,129
Méthyl-3 hexanol-3	(1) 8-7	80	1	- 0,0113	0,213
		100	1	- 0,0111	0,155
		120	1	- 0,0109	0,078
		140	1	- 0,0107	0,060

ANNEXE N° 4 - TABLEAU 7

Solutés		Température	α^*	β
Hexanol-3	(1) 11-4	80 1	- 0,0117	0,189
		100 1	- 0,0116	0,128
		120 1	- 0,0115	0,110
		140 1	- 0,0114	0,071
Méthyl-2 hexanol-2	(1) 10-3	80 1	- 0,0112	0,211
		100 1	- 0,0110	0,124
		120 1	- 0,0108	0,066
		140 1	- 0,0106	0,058
Heptanol-3	(1) 10-4	100 1	- 0,0120	0,080
		120 1	- 0,0119	0,070
		140 1	- 0,0118	0,059
Ethyl-3 pentanol-3	(1) 11-5	80 1	- 0,0116	0,196
		100 1	- 0,0114	0,129
		120 1	- 0,0112	0,069
		140 1	- 0,0110	0,030
Heptanol-4	(1) 9-6	100 1	- 0,0111	0,162
		120 1	- 0,0109	0,064
		140 1	- 0,0108	0,040

ANNEXE 5

DESCRIPTION ET CARACTERISTIQUES DES SOLVANTS CHROMATOGRAPHIQUES

Dans les tableaux ci-après on trouvera les caractéristiques des solvants utilisés.

Dans la première colonne est inscrit un numéro d'ordre.

Les colonnes suivantes renferment : le nom usuel du solvant, la température pour laquelle les valeurs suivantes sont données, la polarité P^*, la valeur de la constante k et celle de la polarité P.

Dans la colonne observations on trouve :

- la nature du support et le taux d'imprégnation du support en solvant, lorsque ces grandeurs sont importantes.

- les chiffres romains I et II qui indiquent la méthode de calcul des indices de rétention admise par le solvant :

$$(I) \qquad I = \frac{A}{k} + B$$

$$(II) \qquad I = \frac{-\alpha^* P^* - \beta}{k} + I^\circ$$

- les chiffres arabes 1 et 2 qui désignent les valeurs de α et β à prendre pour le calcul des indices de rétention des alcools.

- la lettre D qui indique les solvants pour lesquels les calculs ne conduisent pas à de bons résultats.

- la série de trois chiffres qui donne les fractions de rétention du solvant F_n, F_a, F_d, selon la méthode de I. BROWN. Comme solutés de référence, nous avons utilisé l'hexane, l'éthanol et la butanone.

Dans la dernière colonne est indiquée la référence bibliographique à partir de laquelle nous avons pu calculer les divers paramètres :

- la lettre P désigne nos déterminations personnelles.

- la référence 91 renvoie au travail que Mademoiselle NADAU réalisa au laboratoire.

- Les références 8 et 17 sont relatives au travail de Monsieur CAZENAVE, également réalisé au laboratoire.

- Les numéros précédés d'un C renvoient à la description des colonnes chromatographiques du tableau 29.

- La référence 46 renvoie au livre de McREYNOLDS. Un appareillage spécial pouvant traiter simultanément 12 colonnes, a permis à l'auteur de publier un grand nombre de données expérimentales.

Le support de toutes ces colonnes est de la célite 545. A la majorité des solvants a été ajouté 0,5% de polytergent J-300 dans le but de les stabiliser.

A la suite des tableaux on trouve une liste des solvants par ordre alphabétique qui renferme quelques renseignements sur leur nature et leurs propriétés physiques.

ANNEXE N° 5 - TABLEAU N° 1

	Solvant	t°	P*	k	P	Observations	ref.
1-1	Squalane	80 100 120 140	2,9 4,3 5,5 6,4	0,00369 0,00336 0,00306 0,00280	28 29 32 37	support : chromosob P 30/60 MESH (2) I, II	P C7
1-2	Squalane	100 140	5,3 6,2	0,00329 0,00270	36 47	support : PTFE	P C14
1-3	Squalane	100	8,7	0,00337	28		46
2	Silicone DC 200	80 100 120 140 160	6,7 7,5 7,8 8,2 8,3	0,00319 0,00288 0,00260 0,00234 0,00212	68 77 78 83 86	II	91 C42
3	Silicone SE 31	120	7,6	0,00262	76	(2) II 0,45 0,16 0,39	46
4	Versilude F - 50	120	8,9	0,00270	68	(1) II 0,45 0,15 0,40	46
5	Silicone SE 30 NPGA	120	10,5	0,00270	68	(2) II	46
6-1	Silicone SE 30	80 100 120 140	6,2 6,8 7,3 7,4	0,00327 0,00294 0,00267 0,00239	70 71 71 78	(2) II 0,43 0,16 0,41	P C6
6-2	Silicone SE 30	120	10,9	0,00263	75		46
7-1	Silicone SE 52	80 100 120 140	13,2 13,1 12,6 12,5	0,00331 0,00298 0,00268 0,00241	66 67 70 76	(2) II 0,43 0,16 0,41	P C25
7-2	Silicone SE 52	120	11,7	0,00266	69		
8	Apiezon J	120	14,2	0,00297	41	(2) I II	46
9-1	Apiezon L	80 100 120 140	16,1 14,3 14,7 15,5	0,00366 0,00332 0,00300 0,00272	31 33 38 45	sup. Chromosorb P (2) I II 0,51 0,13 0,36	P C5

ANNEXE N° 5 - TABLEAU N° 2

	Solvant	t°	P*	k	P	Observations	ref.
9-2	Apiezon L	120	15,0	0,00304	34	(2) I II sup:PTFE	P C2
9-3	Apiezon L	120	13,8	0,00299	39		46
10	Apiezon M	120	14,3	0,00299	39	(2) I II	46
11	Apiezon N	120	14,6	0,00298	40		46
12	Citroflex A-4	80 100	52,6 46,0	0,00342 0,00314	55 51	II 0,20 0,27 0,53	46
13	Docosanol	100	18,5	0,00338	27	(2) II 0,29 0,28 0,43	46
14	Silicone DC 550	120	27,1	0,00280	58	(2) II 0,33 0,17 0,50	46
15	Sébaçate de di(éthyl-2, hexyle)	100 120	28,7 26,9	0,00335 0,00306	30 32	II 0,33 0,21 0,46	46
16	Tripelargonate TMP	120	28,8	0,00296	42	(2) I II 0,32 0,22 0,46	46
17	Adipate de décyl iso-octyle	100 120	28,9 27,0	0,00334 0,00304	31 34	(2) II 0,32 0,21 0,47	46
18	Hallcomid M 18	100 120	28,9 28,5	0,00334 0,00307	31 31	(1) II 0,25 0,33 0,42	46
19	Adipate de di(éthyl-2, hexyle)	100 120	29,5 28,0	0,00333 0,00306	32 32	(2) II 0,31 0,22 0,47	46
20	Sébaçate de di-octyle	100 120	29,8 26,9	0,00334 0,00306	31 32	(2) II 0,33 0,21 0,46	46
21	Silicone DC FS 1265	120	30,9	0,00231	107	(2) II 0,16 0,16 0,68^{D}	46
22-1	Phtalate de diisodécyle	120	31,2	0,00306	32	(2) II 0,29 0,20 0,51	46
22-2	Phtalate de diisodécyle	80 100 120 140	31,6 30,2 28,8 27,4	0,00359 0,00325 0,00294 0,00266	38 40 44 51	(2) II	P 24
23	Cartowax	120 140	33,6 32,2	0,00299 0,00271	39 46	(2) I II 0,26 0,26 0,48	46
24	Flexol 8 N 8	120	33,9	0,00301	37	(2) II 0,24 0,29 0,47	46
25	Hallcomid M 18 OL	120	35,1	0,00317	21	(1) II	46

ANNEXE N° 5 - TABLEAU N° 3

	Solvant	t°	P*	k	P	Observations	ref.
26-1	Phtalate de dioctyle	120	35,7	0,00299	38	(2) I II 0,27 0,21 0,52	46
26-2	Phtalate de dioctyle	80 100 120 140	34,3 32,1 31,0 29,0	0,00350 0,00312 0,00287 0,00257	47 53 51 60	(2) I II	P C29
27-1	Ucon LB 1715	120	38,0	0,00276	62	(1) I II	46
27-2	Ucon LB 1715	80 100 120 140	41,9 40,0 37,8 35,7	0,00335 0,00305 0,00278 0,00253	62 60 60 64	(1) I II 0,23 0,31 0,46	P C31
28	Polypropylène glycol	80 100 120 140	44,2 41,6 39,1 36,7	0,00340 0,00308 0,00279 0,00253	57 57 59 64	(1) I II	P C15
29	Pluronic L 81	100 120	47,6 43,7	0,00312 0,00282	53 56	(1) I II 0,19 0,34 0,47	46
30	Tétrachlorophtalate de dibutyle	100 120	48,0 46,9	0,00335 0,00317	30 21	(2) II D 0,28 0,19 0,53	46
31	Pluronic L 42	100 120	49,2 49,3	0,00283	82	(1) II 0,17 0,37 0,46	46
32	Pluronic L 72	120	49,4	0,00288	50	(1) II	46
33	Isobutyrate d'acétate de sucrose	120	50,1	0,00262	76	(1) I II 0,16 0,31 0,53	46
34	Ether polyphénylique 5 rangs	120	52,5	0,00283	55	(2) II 0,21 0,19 0,60	46
35	Zonyl E 7	120	53,9	0,00235	103	(2) II D 0,09 0,19 0,72	46
36	Ether polyphénylique 6 rangs	120	54,2	0,00284	54	(2) II 0,21 0,18 0,61	46
37	Ucon 50 HB 5100	80 100 120 140	61,9 57,9 54,3 50,4	0,00329 0,00297 0,00268 0,00241	68 68 70 76	(1) I II	P C16

ANNEXE N° 5 - TABLEAU N° 4

	Solvant	t°	P*	k	P	Observations	ref.
38	Tergitol NPX	120	55,7	0,00269	69	(1) I II 0,15 0,37 0,48	46
39	Pluronic L 44	120	56,0	0,00274	64	(1) I II	46
40	Polytergent J-300	100 120	56,1 54,2	0,00320 0,00304	45 34	(1) II 0,15 0,38 0,47	46
41	Phosphate de tri-crésyle	100 120	56,7 54,9	0,00318 0,00296	47 42	(2) II 0,16 0,29 0,56	46
42	Oronite N.I.W.	120	58,1	0,00273	65	(2) II 0,15 0,37 0,48	46
43	Pluronic L 63	100 120	58,8 56,7	0,00306 0,00280	59 58	(1) II	46
44-1	Ucon 50 HB 2000	80 100 120 140	65,7 62,7 59,8 55,9	0,00313 0,00285 0,00259 0,00235	84 80 79 82	(1) I II	P C1
44-2	Ucon 50 HB 2000	100 120	59,6 55,9	0,00294 0,00270	71 68	(1) I II 0,15 0,38 0,47	46
45	Pluronic P 65	100 120	60,0 59,9	0,00296 0,00276	69 62	(1) II	46
46	Pluronic P 84	100 120	60,4 56,7	0,00308 0,00280	57 58	(1) II 0,15 0,38 0,47	46
47	Ethofat 60/25	100 120	61,8 56,0	0,00326 0,00285	39 53	(1) II 0,14 0,39 0,47	46
48	Pluronic P 46	120	62,4	0,00271	67	(1) II 0,12 0,41 0,47	46
49	Pluronic L 61	100 120	62,4 57,2	0,00313 0,00296	52 42	(1) II 0,15 0,36 0,49	46
50	Adipate de néopentyle glycol term.	120	62,4	0,00274	64	(2) II 0,12 0,35 0,53	46
51	Pluronic P 85	100 120	62,9 59,2	0,00308 0,00286	57 52	(1) II	46
52	Adipate de néopentyle glycol	120	63,3	0,00257	81	(2) I II 0,13 0,33 0,54	46

ANNEXE N° 5 - TABLEAU N° 5

	Solvant	t°	P*	k	P	Observations	ref.
53	Phtalate de bis éthoxy-2 éthyle	100 120	63,6 64,2	0,00302 0,00285	63 53	(2) II 0,12 0,30 0,57	46
54	X F 1150	120	64,9	0,00185	153	(1) II D 0,09 0,31 0,60	46
55	Sorbitol	120	68,5	0,00307		(1) II D 0,01 0,79 0, 19	46
56	Triton X 305	120	68,6	0,00254	84	(1) I II 0,10 0,42 0,48	46
57	Sébaçate de diéthylène glycol	120	69,0	0,00270	68	(2) II 0,46 0,36 0,52	46
58	Succinate de néopentyle glycol	120	69,2	0,00251	87	(2) I II 0,10 0,36 0,54	46
59	Quadrol	100 120	69,6 66,9	0,00272 0,00254	83	(1) I II 0,06 0,52 0,42	46
60	Pluronic F 77	100 120	69,7 66,1	0,00295 0,00271	71 67	(1) II	46
61	Igepal CO 880	100 120	77,0 73,4	0,00306 0,00270	61 68	(2) II 0,10 0,42 0,48	46
62	Pluronic F 88	100 120	74,6 70,5	0,00287 0,00260	78	(1) II	46
63	Pluronic F 68	100 120	75,6 70,7	0,00290 0,00264	75 74	(1) II	46
64	Sébaçate d'éthylène glycol	120	75,6	0,00285	53	(2) II D 0,13 0,35 0,52	46
65	Octaacétate de sucrose	120	77,0	0,00214	124	(1) II 0,07 0,38 0,55	46
67	Kroniflex THFP	120	79,7	0,00277	61	(1) I II 0,07 0,49 0,44	46
3-1	Carbowax 20000	120	79,9	0,00245	93	(1) I II 0,08 0,44 0,48	46
3-2	Carbowax 20000	80 100 120 140	90,0 83,9 78,5 73,3	0,00297 0,00268 0,00243 0,00220	100 97 95 97	H = 20 %	8 17 C23

ANNEXE N° 5 - TABLEAU N° 6

	Solvant	t°	P*	k	P	Observations	ref.
68-3	Carbowax 20000	80 100 120 140	91,3 84,5 78,6 73,7	0,00288 0,00260 0,00236 0,00216	109 105 102 101	Π = 30 %	C32
69	Hyprose SP 80	100 120	80,7 74,5	0,00253 0,00216	111 122	(1) I II 0,05 0,56 0,39	46
70	Adipate d'éthylène glycol	120	85,5	0,00222	116	(1) I II D 0,06 0,43 0,51	46
71	Carbowax 1540	100 120	89,2 81,7	0,00285 0,00253	80 85	(1) II	46
72	Carbowax 1500	80 100 120 140	89,4 81,5 78,9 73,9	0,00299 0,00270 0,00245 0,00222	99 95 93 95	(1) I II	P C9
73-1	Carbowax 4000	120 140	81,4 75,6	0,00254 0,00229	84 88	(1) I II	46
73-2	Carbowax 4000	80 100 120 140	95,4 88,3 81,2 75,3	0,00289 0,00262 0,00236 0,00215	99 103 102 102	(1) I II	P C 10
75	Carbowax 6000	120 140	82,4 73,7	0,00252 0,00220	86 97	(1) I II	46
76	Adipate de diéthylène glycol	140 120	86,0 93,4	0,00215 0,00243	102 95	(2) I II 0,06 0,42 0,52	46
78	Carbowax 400	100 120	92,7 86,2	0,00283 0,00241	83 97	(1) II 0,05 0,52 0,43	46
79	Carbowax 300	100 120	93,2 84,4	0,00271 0,00232	94 106	(1) I II 0,05 0,53 0,42	46
81	Carbowax 600	100 120	95,2 85,8	0,00304 0,00261	61 77	(1) II 0,06 0,50 0,44	46
82	Diglycérol	120	102,8	0,00255	83	(2) 0,01 0,73 $0_D^{,26}$	46
83	Succinate de triéthylène glycol	120	110,0	0,00237	101	(1) II 0,04 0,44 0,52	46

ANNEXE N° 5 - TABLEAU N° 7

	Solvant	t°	P*	k	P	Observations	ref.
84	Succinate de di-éthylène glycol	120	111,6	0,00209	129	(1) II D 0,04 0,48 0,48	46
85	ββ' Oxydipropio-nitrile	80 100	131,0 125,5	0,00254 0,00221	143 144	(1) I II	P C8
6-1	ββ' Thiodipropio nitrile	100	119,7	0,00247	118	II = 20 % (1) I II	C3?
6-2		60 80 100	140,5 133,6 123,8	0,00255 0,00228 0,00199	180 169 166	II = 40 %	C40
77	Carbowax 1000	100 120	90,3 85,6	0,00286 0,00262	79 76	(1) I II	46
80	Réoplex 400	80 100 120 140	93,4 87,3 81,5 76,2	0,00292 0,00263 0,00237 0,00214	105 102 101 103	(1) I II	P C18

ANNEXE 5

PROPRIETES PHYSIQUES DES SOLVANTS CHROMATOGRAPHIQUES

ACETATE ET ISOBUTYRATE DE SUCROSE (33)

ou SAIB

Température maximum d'emploi : 175°

Soluble dans le chrlorure de méthylène.

Commercialisé en France par la majorité des maisons de produits chromatographiques.

ADIPATES

Adipate de diéthyl-2, hexyle (19)
Adipate de décyle et d'isooctyle (17)
Adipate de diéthylène glycol (70) HI EFF 1A
Adipate d'éthylène glycol (76) HI EFF 2A
Adipate de néopentylglycol (52) HI EFF 3A
Adipate de néopentyl glycol terminé (50)

Ces solvants possèdent une polarité très variable selon la nature du groupement d'estérification. Leur emploi est recommandé en CGL du fait de leur grande stabilité. Une qualité spéciale est commercialisée par Applied Science Laboratories sous la désignation HI EFF.

Leur température limite d'emploi est située vers 200°.

APIEZON

Apiezon J (8) Apiezon L (9)
Apiezon M (10) Apiezon N (11)

Les apiezon sont des huiles ou des graisses commercialisées par l'Associated Electrical Ind. Lim. Elles sont obtenues en soumettant des huiles lubrifiantes à un traitement à haute température (105)(106). Purifiées par distillation moléculaire, elles sont commercialisées sous divers noms selon la masse moyenne de la fraction. Dans l'ordre décroissant de volatilité, on trouve les apiezon A, B, C qui sont des huiles puis, les graisses T, M, H, N et L.

La plus utilisée en CGL est l'apiezon L. Sa pression de vapeur est de 10^{-11} mm d'Hg à 20° et de 10^{-3} mm d'Hg à 300° (105). Il est ainsi possible de l'utiliser jusqu'à des températures de l'ordre de 350°.

Sa masse moléculaire moyenne est d'environ 1300 (24). Sa densité est de 0,859 à 74° (107). Elle est soluble à chaud dans le benzène et le toluène.

Les qualités les plus utilisées sont commercialisées en France par toutes les maisons de produits chromatographiques.

CARBOWAX

Carbowax 300 (79)
Carbowax 400 (78)
Carbowax 600 (81)
Carbowax 1000 (77)
Carbowax 1500 (72)
Carbowax 1540 (71)
Carbowax 4000 (73)
Carbowax 6000 (75)
Carbowax 20000 ou 20 M (68)

CARBOWAX est le nom commercial des polyéthylène glycol de l'Union Carbide Jefferson Chem.

Leur formule générale est :

$$HO - (CH_2 - CH_2O)_x - H$$

où x varie entre 4 et 450.

Le chiffre qui suit le terme de CARBOWAX indique la masse moléculaire moyenne du produit commercialisé.

La stabilité chimique de ces composés n'est pas très grande. On a constaté une oxydation à l'air. Les colonnes chromatographiques ont généralement une existence courte.

Ils sont solubles dans le méthanol, le chlorure de méthylène, l'acétone et l'acétate d'éthyle.

CARBOWAX	M	t_{fusion}	$t_{max\ utili.}$	densité	Indice de réfraction
300	300	- 12		$1,128^{20°}$	$1,464^{20°}$
400	400	8	100	$1,128^{20°}$	$1,466^{20°}$
600	600	22	125	$1,128^{20°}$	$1,468^{20°}$
1000	1000	39	150		
1500	1500		150		
4000	4000		175	$1,081^{74°}$	
6000	6000		200		
20000	20000	50-60	220	$1,080^{74°}$	

Ref. bibliographique (107)(127)

Ces produits sont commercialisés par toutes les maisons de produits chromatographiques.

CARTOWAX (23)

Acide ricinoléique $C_{18}H_{34}O_3$

Masse 298,46, densité à 15° : 0,945, point de fusion de la forme alpha 5,0°, de la forme béta 16,0°.

Point d'ébullition 250° sous 15 mm d'Hg.

Température maximum d'emploi 200°.

Commercialisé en France par VARIAN AEROGRAPH et HEWLETT PACKARD.

CITROFLEX A-4 (12)

Citrate d'acétyle et de tributyle

Température maximum d'emploi 150°.

Commercialisé en France par HEWLETT PACKARD.

DIGLYCEROL (82)

Température maximum d'emploi : 120 - 150°

Solubilité : chlorure de méthylène.

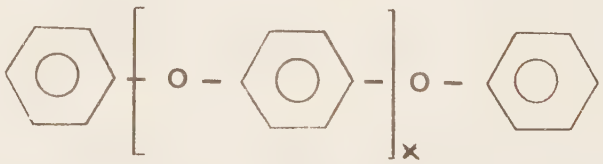
Commercialisation en France par VARIAN AEROGRAPH et HEWLETT PACKARD.

DOCOSANOL (13)

Température maximum d'emploi : 120°

ETHER POLYPHENYLIQUE 5 NOYAUX (34), *6 NOYAUX* (36)

Ces produits sont commercialisés par MONSATO. Leur formule est :



Ils sont également connus sous les désignations de OS 124, MBM ou Polysev. Leur température limite d'emploi est comprise entre 200 et 250° suivant la valeur de x. Ils sont solubles dans le chloroforme et le chlorure de méthylène.

L'éther polyphénylique à 5 noyaux est commercialisé en France par VARIAN AEROGRAPH et par GIRDEL.

ETHOFAT 60/25 (47)

C'est un polyoxyéthylène monostéarate fabriqué par 1'Amour Ind. Chem. C° (129). Sa formule est :

$$CH_3 - (CH_2)_{16} - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - (CH_2-CH_2-O)_n - CH_2 - CH_2OH$$

$n \simeq 15$ d'où $M \simeq 938$

Température maximum d'emploi : 125°

Il est commercialisé en France par la majorité des maisons de produits chromatographiques.

FLEXOL 8 N 8 (24)

Plastifiant

Température maximum d'emploi : 200°

Solubilité : chlorure de méthylène

Commercialisation en France par VARIAN AEROGRAPH et HEWLETT PACKARD.

HALLCOMID

HALLCOMID M 18 (18)

HALLCOMID M 18 OL (25)

L'HALLCOMID M 18 est la diméthyl stéaramide de formule :

$$CH_3 - (CH_2)_{16} - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

dont la masse est de 299,54. Sa température maximum d'emploi est : 150°

Ils sont commercialisés en France par la majorité des maisons de produits chromatographiques.

HYPROSE SP 80 (69)

ou Octakis (Hydroxy-2 propyl) sucrose

Température maximum d'emploi 225°.

Soluble dans le chloroforme.

Commercialisé en France par HEWLETT PACKARD.

IGEPAL CO 880 (61)

ou nonylphénoxypoly (éthylèneoxy) éthanol

Température maximum d'emploi : 200°

Soluble dans le chloroforme et le chlorure de méthylène.

Commercialisé en France par toutes les maisons de produits chromatographiques.

KRONIFLEX THFP (67)

Produit commercialisé par la FMC Corporation.

Soluble dans le chlorure de méthylène.

OCTAACETATE DE SUCROSE (65)

$C_{12}\ H_{14}\ O_{11}(CH_3CO)_8$

Masse moléculaire 678,59

Point de fusion 72,3°

Point d'ébullition 260° sous 1 mm d'Hg

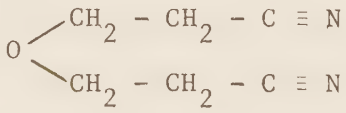
Point de décomposition 285°

Densité 1,27 à 16°

ORONITE NIW (42)

Polybutène commercialisé par la CHEVRON Chemical Compagny.
Température maximum d'emploi : 200°
Soluble dans le toluène.
Commercialisé par HEWLETT PACKARD.

β,β' OXIDIPROPIONITRILE (85)



Masse moléculaire 124,14.
Point de fusion -26,3°
Point d'ébullition : 155 sous 5 mm d'Hg
Densité : 1,0405 à 30° (114), 1,018 à 60,3° (12)
Indice de réfraction : 1,4392 à 25°
Pression de vapeur en mm d'Hg : 1 à 120°, 5 à 155°, 10 à 172° (114)
Point de décomposition : 200°
Température maximum d'emploi : 100°
Commercialisé par la majorité des maisons de produits chromatographiques.

PHOSPHATE DE TRICRESYLE (41)

ou phosphate de tolyle : $(CH_3C_6H_4)_3PO_4$

Masse moléculaire 368,36
Point de fusion : 77° pour le dérivé para.
Point d'ébullition du dérivé ortho : 263-265 sous 20 mm d'Hg
Point de décomposition : 410°
Densité : 1,128 à 74° , 1,162 à 25°
Indice de réfraction : 1,553 à 25°

Température maximum d'emploi : 125°

Réf. bibliographiques (110)(130)

Pression de vapeur

$$\log p^{\circ}_{mm} = 14{,}12 - \frac{5480}{T} \text{ entre } 120 \text{ et } 170°$$

Moment dipolaire : 2,84 ± 0,06 dans CCl_4 (131)

Chaleur de vaporisation 25,1 Kcal/mole entre 120 et 170°

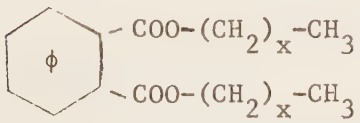
PHTALATES

de bis (éthoxy-2 éthyle) (53)

de dioctyle (26)

de diisodécyle (22)

Les phtalates sont des composés très couramment utilisés en chromatographie gaz-liquide. Selon la valeur de x leur température maximum d'emploi va de 100° pour le dibutyle à 150° pour le didécyle. Ils sont solubles dans l'acétone, le chlorure de méthylène et le chloroforme.



a. Les phtalates de dioctyle

On utilise en C.G.L. deux phtalates de dioctyle, le di-n-octyle et le di(éthyl-2 hexyle) ou OCTOIL sans que la distinction soit toujours faite.

Leur formule brute est $C_{24}H_{38}O_4$ d'où leur masse moléculaire est 390,56.

Di-n-Octyle

Sa pression de vapeur en mm de mercure peut être calculée par la relation (48) :

$$\log p^{\circ} = 14{,}68 - \frac{5620}{T}$$

qui donne 10^{-3} mm à 100° et 3.10^{-2} mm à 150°.

La concentration du solvant dans le gaz vecteur, en microgramme par ml, a été mesurée par PETSEV (108). Elle est égale à 10^{-2} à 87°, 0,6 à 140°, 2,1 à 160°, 6,4 à 180° et 18 à 200°.

Sa densité est de 0,9756 à 20° (109). Son indice de réfraction à la même température est de 1,4860 (109).

Sa chaleur de vaporisation est de 25,7 kcal/mole entre 50 et 150° (48) et de 23,8 kcal/mole entre 140 et 200° (108).

di(éthyl-2 hexyle)

Son point d'ébullition est de 230 sous 5 mm d'Hg. Sa pression de vapeur, en mm de mercure, peut être connue par la relation (48) :

$$\log p^\circ = 14,62 - \frac{5440}{T}$$

A 20° sa densité est de 0,986 (110) et son indice de réfraction est de 1,486.

Sa chaleur de vaporisation a été trouvée égale à 25,5 kcal/mole entre 100 et 150° par (111) et à 28,5 kcal/mole par (112).

b. Le phtalate de diisodécyle

Ce solvant possède une masse moléculaire de 446,67. Son point d'ébullition est de 252-257 sous 5 mm d'Hg. Sa densité est de 0,965 à 20° et son indice de réfraction à cette température est de 1,482.

PLURONIC

F (68 (63)	F 77 (60)	F 88 (62)	
L 42 (31)	L 44 (39)	L 61 (49)	L 63 (43)
L 72 (32)	L 81 (29)		
P 46 (48)	P 65 (45)	P 84 (46)	P 85 (51)

Les pluronics sont des polyéthylène glycols commercialisés par la WYANDOTTE Chem. Corp. Leur formule est du type :

$$HO-(C_2H_4O)_a - (C_3H_6O)_b - (C_2H_4O)_c - H$$

POLYPROPYLENE GLYCOL (28)

Température maximum d'emploi : 150

Commercialisé par VARIAN AEROGRAPH

POLYTERGENT J-300 (40)

Commercialisé par OLIN MATHIESON Chemical Compagny

Soluble dans le chlorure de méthylène.

QUADROL (59)

Nom commercial du n,n,n',n' tétrakis(hydroxy-2 propyl) éthylène diamine produit par la WYANDOTTE Chemical Corporation.

Formule brute : $C_{14}H_{32}O_4N_2$

formule .

$$(CH_3-CHOH-CH_2)_2 - N - CH_2 - CH_2 - N - (CH_2-CHOH-CH_3)_2$$

Masse moléculaire : 292

Température maximum d'emploi : 100°

Soluble dans le méthanol

Commercialisé en France par HEWLETT PACKARD

REOPLEX 400 (80)

Le réoplex 400 est un polypropylène glycol adipate commercialisé par GUIGY C° Ltd. L'estérification provoque une amélioration sensible de la stabilité thermique du composé.

Sa formule est :

$$HO - \left(- \underset{\underset{CH_3}{|}}{CH} - CH_2 - O - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - (CH_2)_4 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - O - \right)_x - H$$

Température maximum d'emploi : 220°

Solubilité : Acétone et chlorure de méthylène.

Commercialisé par la majorité des maisons de produits chromatographiques.

SEBACATES

de diéthyl-2 hexyle (15)

de diéthylène glycol (57)

de dioctyle (20)

d'éthylèneglycol (64)

Le sébacate de di(éthyl-2 hexyle) ou OCTOIL S a pour formule :

$$(C_4H_9-C_2H_5-CH_2-CH_2-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2)_2 - (CH_2)_6$$

Sa masse moléculaire est 427

Son point d'ébullition est de 305 sous 100 mm d'Hg et de 256 sous 5 mm d'Hg.

Sa pression de vapeur est calculable par :

$$\log p^\circ = 12,25 - \frac{5934}{T} \quad \text{de 211 à 305°} \qquad (48)$$

$$\log p^\circ = 14,90 - \frac{5780}{T} \quad \text{de 120 à 175} \qquad (48)$$

La chaleur de vaporisation calculée à partir des données de (48) est de 26,4 kcal/mole.

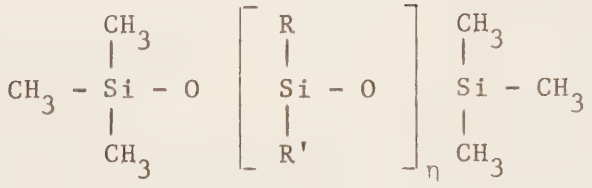
La densité est de 0,911 à 25°

L'indice de réfraction est de 1,4510 à 20°

SILICONES

DC 200 (2)	SE 30 (6)
DC 550 (14)	SE 30 NPGA (5)
DC FS 1265 (21)	SE 52 (7)

De formule générale :



Les silicones commerciaux se différencient par la valeur de η et la nature des groupements R et R'. Ci-dessous nous donnons un Tableau indiquant les noms commerciaux des silicones les plus courants en fonction de leur structure.

Silicone DC 200

Le silicone DC 200 est une huile de diméthylsilicone commercialisée par la DOW CORNING Corp.

Sa masse est d'environ 7100 et sa densité est de 0,973 à 25° (91).

Il peut être utilisé jusqu'à 300°.

Il possède une bonne solubilité dans le chlorure de méthylène et le chloroforme à chaud.

Silicone SE 30

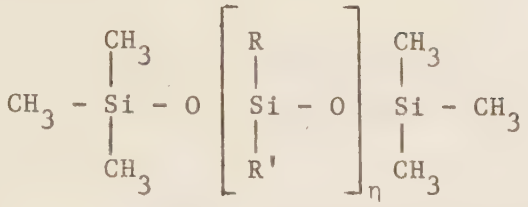
Le silicone SE 30 est un caoutchouc de silicone commercialisé par la GENERAL ELECTRIC.

Sa masse molaire est comprise entre 400000 et 500000 (115).

Il peut être utilisé jusqu'à 300°. Au-dessus sa structure subit de profondes modifications. Aussi actuellement lui préfère-t-on le W 98 commercialisé par l'UNION CARBIDE qui possède une meilleurs stabilité thermique.

Il est soluble à chaud dans le chlorure de méthylène et le chloroforme.

NOMS COMMERCIAUX DES SILICONES



	I	II	III	IV
R	méthyle	méthyle	méthyle	méthyle
R'	méthyle	vinyle	phényle	chlorophényl méthyle
GENERAL ELECTRIC	SE 30* SF 96 E 301	SE 31 SE 33	SE 52*	
UNION CARBIDE	W 95 L 45 W 98*	W 96		
DOW CORNING	DC 11* E 410 DC 200		DC 550 DC 710	DC 560 F 60 versilube F 50
S.I.S.S.				
APPLIED SCIENCE			OV 17	

	V	VI	VII	VIII
R	méthyle	méthyle	méthyle vinyle	méthyle
R'	copolymère trifluoro propylméthyl et vinyl	cyanoéthyle	méthyle vinyle	copolymère diméthyle et cyanoéthylméthyle
GENERAL ELECTRIC		SF 1150 SF 1105 SF 1150	SE 54*	SE 60
UNION CARBIDE				
DOW CORNING	LSX - 3 - 0295* QFI, FS 1265			
S.I.S.S.				
APPLIED SCIENCE				

* caoutchouc

Silicone SE 52

Le silicone SE 52 est un caoutchouc renfermant des groupements aromatiques. Il est produit par la GENERAL ELECTRIC.

Il peut être utilisé jusqu'à 200°.

Il est soluble à chaud dans le chloroforme.

SORBITOL (55)

Formule : $CH_2OH - (CHOH)_4 - CH_2OH$

Masse molaire : 182,17

Point de fusion : 89-93°

Température maximum d'utilisation : 150°

Solubilité : méthanol

SQUALANE (1)

Le squalane (hexaméthyl 2, 6, 10, 15, 19, 23 tétracosane ou Spinacane) est un des solvants chromatographiques les mieux connus.

Sa formule brute est : $C_{30}H_{62}$

Sa masse molaire est de : 422,8

Son point de fusion est de : -80°

Son point d'ébullition est de 430° sous 760 mm d'Hg.

Sa pression de vapeur est de (116) :

t°C	203	265	287	309	344
mm d'Hg	1	10	20	40	100

Sa tension de vapeur lorsqu'il est imprégné sur un support chromatographique a été déterminée par KREJCI et RUSEK (117). Sur le chromosorb P, elle est égale à la tension de vapeur du liquide pur lorsque le pourcentage d'imprégnation est supérieur à 5%. Elle est inférieure pour des taux plus faibles.

Sa volatilité dans le gaz vecteur a été déterminée par HAWKES et MOONEY (119). Elle est égale à 10^{-9} g/ml de gaz vecteur à 80°, 10^{-8} g/ml à 103°, 10^{-7} g/ml à 130° et $0,9.10^{-6}$ g/ml à 160°.

Sa densité est de 0,8063 à 20°, de 0,8004 à 30°, de 0,7934 à 40° (79), de 0,7900 à 50°, de 0,7834 à 60°, de 0,7770 à 70°C (118).

Il est soluble dans l'acétone et le chlorure de méthylène.

Sa température limite d'emploi est de 150°C.

SUCCINATES

de néopentyl glycol (58)

de triéthylène glycol (83)

Le premier est connu sous le nom commercial de polyester A4.

TERGITOL NPX (38)

Le tergitol est un tensio-actif commercialisé par l'UNION CARBIDE.

Sa température maximum d'utilisation est de 200°C.

Il est soluble dans le chloroforme.

TETRACHLORO PHTALATE DE DIBUTYLE (30)

Formule brute : $C_{16}H_{18}O_4Cl_4$

Masse molaire : 416,15

Pression de vapeur entre 80 et 150° (48) :

$$\log P^{\circ}_{mm} = 14,2 - \frac{5210}{T}$$

Chaleur de vaporisation :

23,8 kcal/mol entre 80 et 150 (48)

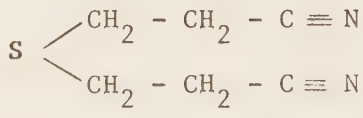
26,4 kcal/mol entre 120 et 180 (108)

Concentration dans le gaz vecteur (108) :

t°C	120	140	160	180
µ g/ml de gaz vecteur	0,4	1,5	5,3	17,5

β,β' *THIODIPROPIONITRILE* (86)

Formule :



Masse molaire : 140,2

Point d'ébullition : 179-180 sous 3 mm de mercure

191-194 sous 7 mm de mercure (114)

Point de fusion : de la forme α : 28,65

de la forme β : 22,1 (114)

Densité : 1,1095 à 30° (114)

Indice de réfraction : 1,5022 à 30° (114)

Température maximum d'emploi : 100°

Solubilité : chloroforme et chlorure de méthylène

TRIPELARGONATE TMP (16)

Composé souvent désigné sous le nom commercial de CELANESE ESTER n° 9. Il est commercialisé par la CELANESE CHEMICAL COMPAGNY.

Sa température limite d'emploi est de 200°.

Il est soluble dans l'acétone.

TRITON X 305 (56)

Formule : $C_8H_{17} - C_6H_4 - (O-CH_2-CH_2)_n - OH$

Température maximum d'emploi : 190°

Solubilité : acétone

Commercialisé en France par AEROGRAPH

UCON

UCON 50 HB 2000 (44)

UCON 50 HB 5100 (37)

UCON LB 1715 (27)

Les UCON sont des polyalkylène glycol commercialisés par l'UNION CARBIDE. Leur formule générale est :

$$H - \left[O - \overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H_2 - \right]_x - OH$$

sur laquelle peuvent être greffées des unités d'éthylène ou de propylène glycol.

Ils sont solubles dans le méthanol, l'acétone, le chlorure de méthylène et le chloroforme. Les UCON solubles dans l'eau sont désignés par les suffixes H ou HB, ils contiennent alors 50% d'éthylène glycol. Les UCON insolubles sont désignés par le suffixe LB et renferment plus de 50% de polypropylène glycol.

Leur température maximum d'emploi est d'environ 200°C.

XF 1150 (54)

ZONYL E-7 (35)

Formule : $\left(H - (CF_2)_\eta - CH_2 - O - \overset{\overset{O}{\|}}{C} -\right)_4 C_6 H_2$

Température maximum d'emploi : 200°

Solubilité : chlorure de méthylène

Commercialisé en France par AEROGRAPH.

ANNEXE N° 6

Calcul des Indices de Rétention par la Relation :

$$I = \frac{A}{k} + B$$

I - Tableaux n° 1, 2 et 3 : valeurs des paramètres A et B

II - Comparaison des Indices de Rétention calculés et expérimentaux

TABLEAU n° 4	:	Squalane
TABLEAU n° 5	:	Apiezon L
TABLEAU n° 6	:	Polypropylène glycol
TABLEAU n° 7	:	UCON 50 HB 2000
TABLEAU n° 8	:	UCON 50 HB 5100
TABLEAU n° 9	:	Carbowax 1500
TABLEAU n° 10	:	Carbowax 4000
TABLEAU n° 11	:	Reoplex 400
TABLEAU n° 12	:	Polyéthylène glycol
TABLEAU n° 13	:	β,β' oxidipropionitrile

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 1

PARAMETRES A ET B POUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES

	B	A			
		80°	100°	120°	140°
Benzène	-440	4,098	3,723	3,370	3,039
Toluène	-260	3,822	3,488	3,176	2,888
Ethyl benzène	-160	3,783	3,446	3,131	2,839
p-Xylène	-120	3,683	3,360	3,054	2,773
m-Xylène	-150	3,797	3,463	3,148	2,859
o-Xylène	-170	3,956	3,616	3,297	3,000
Propyl benzène	- 30	3,641	3,322	3,024	2,750
Isopropyl benzène	- 30	3,535	3,239	2,954	2,691
Triméthyl-1,3,5 benzène	0	3,598	3,297	3,017	2,754
Triméthyl-1,2,4 benzène	- 80	3,967	3,626	3,305	3,012
Butyl benzène	100	3,522	3,218	2,937	2,678
Isobutyl benzène	120	3,291	3,003	2,737	2,493
p-Cymène	130	3,336	3,045	2,776	2,529

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 2

PARAMETRES A ET B POUR LES ALCOOLS

	B	A			
		80°	100°	120°	140°
Méthanol	-830	5,061	4,520	4,067	3,642
Ethanol	-720	4,851	4,352	3,915	3,497
Propanol-1	-650	4,972	4,431	4,005	3,589
Propanol-2	-620	4,551	4,071	3,667	3,247
Butanol-1	-550	4,951	4,492	4,027	3,617
Méthyl-2 propanol-1	-570	4,878	4,374	3,935	3,551
Butanol-2	-570	4,695	4,211	3,798	3,433
Méthyl-2 propanol-2	-600	4,456	3,981	3,571	3,211
Pentanol-1	-480	5,065	4,569	4,091	3,694
Méthyl-2 butanol-1	-550	5,141	4,636	4,173	3,775
Méthyl-3 butanol-1	-440	4,808	4,351	3,929	3,519
Pentanol-2	-420	4,526	4,064	3,657	3,306
Méthyl-2 butanol-2	-460	4,337	3,917	3,517	3,154
Pentanol-3	-460	4,616	4,139	3,726	3,374
Hexanol-1	-400		4,618	4,157	3,764
Méthyl-2 pentanol-1	-390	4,938	4,440	4,011	3,632
Hexanol-2	-370	4,663	4,186	3,791	3,417
Méthyl-2 pentanol-2	-390	4,388	3,959	3,563	3,209
Hexanol-3	-390	4,650	4,201	3,766	3,436
Méthyl-3 pentanol-3	-380	4,439	3,977	3,597	3,230
Méthyl-2 hexanol-2	-300	4,410	3,980	3,584	3,209
Heptanol-3	-350		4,385	3,939	3,563
Ethyl-3 pentanol-3	-340	4,605	4,134	3,722	3,363
Heptanol-4	-240		3,994	3,636	3,273

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 3

PARAMETRES A ET B POUR LES CETONES

	B	A			
		80°	100°	120°	140°
Acétone	-940	5,226	4,737	4,298	3,891
Butanone	-760	4,970	4,501	4,078	3,689
Pentanone-2	-550	4,579	4,146	3,758	3,401
Pentanone-3	-480	4,350	3,941	3,561	3,218
Hexanone-2	-350	4,271	3,862	3,495	3,160
Hexanone-3	-330	4,151	3,756	3,398	3,071
Heptanone-2	-230	4,204	3,801	3,439	3,109
Heptanone-3	-130	3,829	3,458	3,126	2,824
Heptanone-4	-120	3,729	3,367	3,039	2,744
Octanone-2	- 40	3,903	3,531	3,196	2,895
Octanone-3	- 40	3,820	3,448	3,116	2,815

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 4

SOLVANT : SQUALANE

Colonne : C 7

k à 80° : 0,00369
à 100° : 0,00336
à 120° : 0,00306
à 140° : 0,00280

Hydrocarbures aromatiques

Indices de rétention calculés et expérimentaux.

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	—	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
1) *Squalane.*												
Benzène	670	645	3,9	668	650	2,8	662	655	1,1	645	660	2,3
Toluène	776	753	3,1	778	756	2,9	778	763	2,0	771	769	0,3
Éthyl benzène	865	843	2,6	866	847	2,2	863	853	1,2	854	859	0,6
p-xylène	878			880			878	862	1,9	870	870	0
m-xylène	879			881			879	867	1,4	871	871	0,1
o-xylène	902			906			908	885	2,6	901	893	0,9
Propyl benzène	957	933	2,6	959	938	2,2	958	943	1,6	952	949	0,3
Isopropyl benzène	928			934			936	909	3,0	931	915	1,7
Triméthyl-1,3,5 benzène	975			981			986	968	1,9	984	974	1,0
Triméthyl-1,2,4 benzène	995			999			1 000	990	1,0	996	994	0,2
Butyl benzène	1 054			1 058			1 060	1 033	2,6	1 056	1 040	1,5
Isobutyl benzène	1 012			1 014			1 015	985	3,0	1 010	995	1,5
p-cymène	1 034			1 036			1 037	1 005	3,2	1 033	1 015	1,8

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 5

SOLVANT : APIEZON L

Colonne : C 5

k à 80° : 0,00366
à 100° : 0,00332
à 120° : 0,00300
à 140° : 0,00272

Hydrocarbures aromatiques

Indices de rétention calculés et expérimentaux.

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	—	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
Benzène	680	681	0,1	682	680	0,3	683	686	0,4	677	694	2,4
Toluène	784	783	0,1	790	789	0,1	799	796	0,4	802	802	0
Éthyl benzène	873	868	0,6	878	876	0,2	884	884	0	884	892	0,9
p-xylène	886	888	0,2	891	894	0,3	898	901	0,3	900	907	0,8
m-xylène	887	889	0,2	893	895	0,2	899	902	0,3	901	908	0,8
o-xylène	910	911	0,1	919	918	0,1	929	926	0,3	933	933	0
Propyl benzène	965	958	0,7	970	966	0,4	978	973	0,5	981	980	0,1
Isopropyl benzène	936	924	1,3	945	932	1,4	955	940	1,6	959	947	1,3
Triméthyl-1,3,5 benzène	983	998	0,5	993	1 001	0,8	1 006	1 007	0,1	1 013	1 013	0
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 004	1 022	1,8	1 012	1 024	1,2	1 022	1 032	1,0	1 027	1 037	1,0
Butyl benzène	1 062			1 069			1 079			1 085		
Isobutyl benzène	1 019	1 010	0,9	1 024	1 014	1,0	1 032	1 019	1,3	1 036	1 024	1,2
p-cymène	1 041			1 047			1 055			1 060	1 048	1,1

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 6

SOLVANT : POLYPROPYLENE GLYCOL

Colonne : C 15

k à 80° : 0,00340
à 100° : 0,00308
à 120° : 0,00279
à 140° : 0,00253

a) Hydrocarbures aromatiques

Indices de rétention calculés et expérimentaux.

	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
3) *Polypropylène glycol.*												
Benzène	765	767	0,3	769	772	0,4	768	777	1,2	761	782	2,7
Toluène	864	866	0,2	872	871	0,1	878	877	0,1	881	882	0,1
Éthyl benzène	953	955	0,2	959	960	0,1	962	966	0,4	962	971	0,9
p-xylène	963	963	0	971	968	0,3	975	973	0,2	976	978	0,2
m-xylène	967	967	0	974	972	0,2	978	977	0,1	979	982	0,3
o-xylène	994	994	0	1 004	999	0,5	1 012	1 004	0,8	1 016	1 009	0,7
Propyl benzène	1 041	1 037	0,4	1 048	1 042	0,6	1 054	1 047	0,7	1 057	1 052	0,5
Isopropyl benzène	1 010	1 005	0,5	1 021	1 010	1,1	1 029	1 015	1,4	1 034	1 020	1,4
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 058	1 065	0,7	1 070	1 070	0	1 081	1 075	0,6	1 089	1 080	0,8
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 087	1 089	0,2	1 097	1 094	0,3	1 105	1 099	0,5	1 110	1 104	0,5
Butyl benzène	1 136			1 145	1 139	0,5	1 153	1 144	0,8	1 158	1 149	0,8
Isobutyl benzène	1 088			1 095	1 085	0,9	1 101	1 090	1,0	1 105	1 095	0,9
p-cymène	1 111			1 119	1 105	1,3	1 125	1 110	1,4	1 130	1 115	1,3

b) Cétones

2. *Polypropylène glycol.*												
Acétone	597	612	2,5	598	610	2,0	601	609	1,3	598	608	1,6
Butanone	702	710	1,1	701	709	1,1	702	708	0,8	698	708	1,4
Pentanone-2	797	793	0,5	796	794	0,3	797	794	0,4	794	795	0,2
Pentanone-3	799	799	0	800	800	0	796	801	0,6	792	802	1,2
Hexanone-2	906	893	1,5	904	894	1,1	903	895	0,9	899	896	0,3
Hexanone-3	891	878	1,5	889	879	1,1	888	881	0,8	884	883	0,1
Heptanone-2	1 006	988	1,8	1 004	990	1,4	1 003	992	1,1	999	994	0,5
Heptanone-3	996	974	2,3	993	976	1,7	990	978	1,2	986	980	0,6
Heptanone-4	977	955	2,3	973	957	1,7	969	960	0,9	965	962	0,3
Octanone-2	1 108			1 106	1 088	1,8	1 106	1 088	1,7	1 104	1 090	1,3
Octanone-3	1 084			1 079	1 071	0,7	1 077	1 073	0,4	1 073	1 075	0,2

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 6-1

c) Alcools

Indices de rétention calculés et expérimentaux.

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI
1. *Polypropylène glycol.*												
Méthanol	659	644	15	638	632	6	628	619	9	610	606	4
Éthanol	707	693	14	693	680	13	683	667	16	662	654	8
Propanol-1	812	796	16	789	786	3	785	776	9	769	766	3
Propanol-2	719	704	15	702	691	11	694	677	17	663	664	1
Butanol-1	906	901	5	908	892	16	893	883	10	880	874	6
Méthyl-2 propanol-1	865	859	6	850	849	1	840	839	1	834	829	5
Butanol-2	811	800	11	797	792	5	791	783	8	787	776	13
Méthyl-2 propanol-2	711	698	13	693	687	6	680	676	4	669	666	3
Pentanol-1	1 010	1 008	2	1 003	998	5	986	988	2	980	978	2
Méthyl-2 butanol-1	962	964	2	955	959	4	946	951	5	942	944	2
Méthyl-3 butanol-1	974	966	8	973	961	12	968	953	15	951	945	6
Pentanol-2	911	895	16	899	889	10	891	880	11	887	874	13
Méthyl-2 butanol-2	816	808	8	812	800	12	801	792	9	787	785	2
Pentanol-3	898	890	8	884	882	2	875	874	1	873	867	7
Hexanol-1				1 099	1 102	3	1 090	1 090	0	1 088	1 078	10
Méthyl-2 pentanol-1	1 062			1 052	1 051	1	1 048	1 045	3	1 046	1 039	7
Hexanol-2	1 001	997	4	989	993	4	989	983	6	981	975	6
Méthyl-2 pentanol-2	901	898	3	895	891	4	887	885	2	878	879	1
Hexanol-3	978	980	2	974	974	0	960	968	8	968	961	7
Méthyl-3 pentanol-3	926	909	15	911	905	6	909	900	9	897	896	1
Méthyl-2 hexanol-2	997			992	987	5	985	980	5	968	974	6
Heptanol-3				1 074	1 068	6	1 062	1 063	1	1 058	1 058	0
Éthyl-3 pentanol-3	1 014			1 002	997	5	994	996	2	989	995	6
Heptanol-4				1 057	1 058	1	1 063	1 054	9	1 054	1 050	4

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 7

SOLVANT : UCON 50 HB 2000

Colonnes : C 2 et C 13

k à 80° : 0,00313 0,00327
à 100° : 0,00285 0,00295
à 120° : 0,00259 0,00266
à 140° : 0,00235 0,00239

	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
a) Hydrocarbures aromatiques												
4) Ucon 50 HB 2000.												
Benzène	866	847	2,2	866	857	1,1	861	868	0,8	853	875	2,5
Toluène	958	951	0,7	964	957	0,7	966	966	0	969	973	0,4
Éthyl benzène	1 046	1 038	0,8	1 049	1 046	0,3	1 049	1 053	0,4	1 048	1 061	1,2
p-xylène	1 054	1 042	1,2	1 059	1 052	0,7	1 059	1 063	0,4	1 060	1 072	1,1
m-xylène	1 061	1 052	0,9	1 065	1 060	0,5	1 066	1 070	0,4	1 066	1 077	1,0
o-xylène	1 092	1 087	0,5	1 099	1 094	0,5	1 103	1 106	0,3	1 107	1 113	0,5
Propyl benzène	1 131	1 120	1,0	1 135	1 125	0,9	1 138	1 136	0,2	1 140	1 144	0,3
Isopropyl benzène	1 098	1 083	1,4	1 106	1 093	1,2	1 111	1 103	0,7	1 115	1 112	0,3
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 148	1 149	0,1	1 157	1 156	0,1	1 165	1 164	0,1	1 172	1 171	0,1
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 185	1 172	1,1	1 192	1 183	0,8	1 196	1 194	0,2	1 202	1 204	0,2
Butyl benzène	1 224			1 221			1 234			1 240		
Isobutyl benzène	1 170	1 165	0,4	1 174	1 168	0,5	1 177	1 177	0	1 181	1 184	0,3
p-cymène	1 194	1 188	0,5	1 199	1 193	0,5	1 202	1 204	0,2	1 206	1 212	0,5
b) Cétones												
4. Ucon 50 HB 2 000.												
Acétone	658	684	3,8	666	684	2,6	676	684	1,2	688	684	0,6
Butanone	760	777	2,2	766	778	1,5	773	779	0,8	784	780	0,5
Pentanone-2	850	860	1,2	855	861	0,6	863	862	0,1	873	863	1,2
Pentanone-3	850	863	1,5	856	864	0,9	859	865	0,7	866	866	0
Hexanone-2	956	958	0,2	959	960	0,1	964	962	0,2	972	964	0,8
Hexanone-3	939	938	0,1	943	941	0,2	947	944	0,3	955	947	1,3
Heptanone-2	1 056	1 054	0,2	1 058	1 057	0,1	1 063	1 060	0,3	1 071	1 063	0,8
Heptanone-3	1 041	1 037	0,4	1 042	1 040	0,2	1 045	1 043	0,2	1 052	1 046	0,6
Heptanone-4	1 020	1 016	0,4	1 021	1 019	0,2	1 022	1 022	0	1 028	1 025	0,3
Octanone-2	1 154	1 154	0	1 157	1 156	0,1	1 162	1 160	0,2	1 171	1 160	0,9
Octanone-3	1 128	1 132	0,4	1 129	1 134	0,4	1 131	1 136	0,4	1 138	1 138	0

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 7-1

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI
c) Alcools												
4. *Ucon* 50 *HB* 2 000.												
Méthanol	737	743	6	718	735	17	705	727	22	687	719	32
Éthanol	782	792	10	770	782	12	757	771	14	737	760	23
Propanol-1	889	895	6	867	886	19	861	877	16	845	868	23
Propanol-2	763	770	7	774	783	9	764	771	7	733	758	25
Butanol-1	983	996	13	988	991	3	970	985	15	957	959	12
Méthyl-2 propanol-1	940	950	10	928	943	15	915	936	21	910	929	19
Butanol-2	884	896	12	872	888	16	863	878	15	860	870	10
Méthyl-2 propanol-2	780	780	0	763	781	18	748	762	14	738	752	14
Pentanol-1	1 088	1 106	18	1 085	1 098	13	1 064	1 091	27	1 059	1 084	25
Méthyl-2 butanol-1	1 042	1 068	26	1 038	1 060	22	1 025	1 051	26	1 023	1 042	18
Méthyl-3 butanol-1	1 049			1 050	1 060	10	1 043	1 052	9	1 026	1 046	20
Pentanol-2	981	982	1	972	977	5	960	972	12	957	966	9
Méthyl-2 butanol-2	883	892	1	881	884	3	867	879	12	854	871	17
Pentanol-3	969	975	6	957	970	13	946	965	19	946	960	14
Hexanol-1				1 182	1 186	4	1 169	1 185	16	1 168	1 184	16
Méthyl-2 pentanol-1	1 139			1 131	1 152	21	1 124	1 145	21	1 123	1 138	15
Hexanol-2	1 074			1 064	1 081	17	1 061	1 074	13	1 054	1 067	13
Méthyl-2 pentanol-2	969			966			955			947		
Hexanol-3	1 050			1 049	1 064	15	1 031	1 057	26	1 042	1 050	8
Méthyl-3 pentanol-3	994	991	3	982	988	6	977	984	7	966	981	15
Méthyl-2 hexanol-2	1 065			1 063	1 072	9	1 052	1 066	14	1 037	1 060	23
Heptanol-3				1 152			1 136			1 135		
Éthyl-3 pentanol-3	1 086			1 076	1 088	12	1 065	1 183	18	1 061	1 079	18
Heptanol-4				1 128	1 150	22	1 132	1 144	12	1 124	1 138	14

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 8

SOLVANT : UCON 50 HB 5100

Colonne : C 16

k à 80° : 0,00329
à 100° : 0,00297
à 120° : 0,00268
à 140° : 0,00241

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
a) Hydrocarbures aromatiques												
Benzène	805	825	2,4	814	832	2,2	821	839	2,2	821	846	3,0
Toluène	902	923	2,3	914	930	1,7	929	938	0,9	939	945	0,6
Éthyl benzène	990	1 006	1,6	1 000	1 015	1,5	1 012	1 023	1,1	1 018	1 031	1,3
p-xylène	999	1 017	1,8	1 011	1 024	1,3	1 022	1 032	1,0	1 031	1 040	0,9
m-xylène	1 004	1 022	1,8	1 016	1 030	1,4	1 028	1 037	0,9	1 036	1 045	0,9
o-xylène	1 033	1 050	1,6	1 044	1 060	1,5	1 063	1 069	0,6	1 075	1 079	0,4
Propyl benzène	1 077	1 088	1,0	1 089	1 096	0,6	1 101	1 105	0,4	1 111	1 114	0,3
Isopropyl benzène	1 045	1 056	1,0	1 061	1 064	0,3	1 075	1 072	0,3	1 086	1 080	0,6
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 094	1 115	1,9	1 110	1 125	1,3	1 128	1 135	0,6	1 143	1 146	0,3
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 126	1 142	1,4	1 141	1 152	1,0	1 156	1 162	0,5	1 170	1 172	0,2
Butyl benzène				1 184	1 188	0,4	1 198	1 199	0,1	1 211	1 210	0,1
Isobutyl benzène	1 121	1 129	0,7	1 131	1 136	0,4	1 143	1 143	0	1 154	1 151	0,3
p-cymène	1 144	1 146	0,2	1 155	1 154	0,1	1 168	1 162	0,5	1 180	1 170	0,9
b) Cétones												
Acétone	648	678	4,4	655	677	3,2	664	676	1,8	675	675	0
Butanone	751	771	2,6	755	772	2,2	762	772	1,3	771	773	0,3
Pentanone-2	842	851	1,1	846	853	0,8	852	855	0,4	861	857	0,5
Pentanone-3	842	857	1,8	847	858	1,3	849	859	1,2	855	860	0,6
Hexanone-2	948	950	0,2	950	953	0,3	954	956	0,2	961	958	0,3
Hexanone-3	932	932	0	935	935	0	938	938	0	944	940	0,4
Heptanone-2	1 048	1 048	0	1 050	1 052	0,2	1 053	1 056	0,3	1 060	1 060	0
Heptanone-3	1 034	1 026	0,8	1 034	1 031	0,3	1 036	1 035	0,1	1 042	1 040	0,2
Heptanone-4	1 013	1 005	0,8	1 014	1 010	0,4	1 014	1 015	0,1	1 019	1 020	0,1
Octanone-2	1 146			1 149	1 140	0,8	1 153	1 147	0,5	1 161	1 154	0,6
Octanone-3	1 121			1 121	1 121	0	1 123	1 127	0,4	1 128	1 133	0,4

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 8-1

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI
c) Alcools												
Méthanol	708	720	12	692	712	20	688	703	15	681	694	13
Éthanol	754	764	10	745	758	13	741	750	9	731	743	12
Propanol-1	861	870	9	842	862	20	844	855	11	839	848	9
Propanol-2	763	770	7	751	760	9	748	750	2	727	740	13
Butanol-1	955	976	21	962	969	7	953	962	9	951	956	5
Méthyl-2 propanol-1	913	929	16	903	921	18	898	915	18	903	908	5
Butanol-2	857	872	15	848	865	17	847	858	11	854	851	3
Méthyl-2 propanol-2	754	759	5	740	749	9	732	739	7	732	729	3
Pentanol-1	1 060	1 078	18	1 058	1 072	14	1 046	1 066	20	1 053	1 061	8
Méthyl-2 butanol-1	1 013	1 040	27	1 011	1 034	23	1 007	1 028	21	1 016	1 023	7
Méthyl-3 butanol-1	1 021	1 044	23	1 025	1 038	13	1 026	1 032	6	1 020	1 026	6
Pentanol-2	956	966	10	948	960	12	945	953	8	952	947	5
Méthyl-2 butanol-2	858	870	12	859	862	3	852	855	3	849	848	1
Pentanol-3	943	954	11	934	950	16	930	944	14	940	940	0
Hexanol-1				1 155	1 172	17	1 151	1 165	14	1 162	1 159	3
Méthyl-2 pentanol-1	1 111	1 134	23	1 105	1 128	23	1 107	1 114	7	1 117	1 116	1
Hexanol-2	1 047	1 062	15	1 039	1 058	19	1 045	1 054	9	1 048	1 050	2
Méthyl-2 pentanol-2	944	955	11	943	950	7	939	945	6	942	940	2
Hexanol-3	1 023	1 044	21	1 024	1 039	15	1 015	1 034	19	1 036	1 029	7
Méthyl-3 pentanol-3	969	970	1	959	968	9	962	965	3	960	962	2
Méthyl-2 hexanol-2	1 040	1 050	10	1 040	1 045	5	1 037	1 040	3	1 032	1 036	4
Heptanol-3		1 143		1 126	1 138	12	1 120	1 132	12	1 128	1 128	0
Éthyl-3 pentanol-3	1 060	1 061	1	1 052	1 059	7	1 049	1 058	9	1 055	1 057	2
Heptanol-4				1 105	1 118	13	1 117	1 118	1	1 118	1 118	0

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 9

SOLVANT : CARBOWAX 1500

Colonne : C 9

k à 80° : 0,00299
à 100° : 0,00270
à 120° : 0,00245
à 140° : 0,00222

	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
a) Hydrocarbures aromatiques												
Benzène	930	936	0,6	939	948	0,9	936	959	2,4	929	970	4,2
Toluène	1 018	1 028	1,0	1 032	1 040	0,8	1 037	1 052	1,4	1 041	1 063	2,1
Éthyl benzène	1 105	1 112	0,5	1 117	1 123	0,5	1 118	1 135	1,5	1 119	1 146	2,4
p-xylène	1 112	1 117	0,4	1 124	1 130	0,5	1 127	1 142	1,3	1 129	1 155	2,3
m-xylène	1 120	1 126	0,5	1 133	1 137	0,4	1 135	1 148	1,1	1 137	1 158	1,8
o-xylène	1 153	1 164	0,9	1 169	1 176	0,6	1 176	1 188	1,0	1 182	1 199	1,4
Propyl benzène	1 188	1 190	0,2	1 200	1 200	0	1 204	1 210	0,5	1 209	1 220	0,9
Isopropyl benzène	1 153	1 154	0,1	1 170	1 166	0,3	1 176	1 179	0,3	1 182	1 191	0,8
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 203	1 226	1,9	1 221	1 234	1,1	1 231	1 243	0,6	1 241	1 251	0,8
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 247	1 270	1,8	1 263	1 276	1,0	1 269	1 282	1,0	1 277	1 287	0,8
Butyl benzène	1 278	1 283	0,4	1 292	1 292	0	1 299	1 303	0,3	1 306	1 313	0,5
Isobutyl benzène	1 221			1 232			1 237	1 241	0,3	1 243	1 256	1,0
p-cymène	1 245	1 253	0,6	1 258	1 262	0,3	1 263	1 272	0,7	1 269	1 281	0,9
b) Cétones												
Acétone	808	819	1,3	814	825	1,3	814	831	2,0	813	837	2,9
Butanone	902	904	0,2	907	910	0,3	904	915	1,2	902	921	2,1
Pentanone-2	981	976	0,5	986	982	0,4	984	988	0,4	982	994	1,2
Pentanone-3	975	978	0,3	980	986	0,6	973	993	2,0	970	1 000	3,0
Hexanone-2	1 078	1 077	0,1	1 080	1 084	0,4	1 077	1 091	1,3	1 073	1 099	2,4
Hexanone-3	1 058	1 045	1,2	1 061	1 052	0,9	1 057	1 060	0,3	1 053	1 067	1,3
Heptanone-2	1 177	1 175	0,2	1 178	1 183	0,4	1 174	1 192	1,5	1 170	1 200	2,5
Heptanone-3	1 151	1 147	0,3	1 151	1 155	0,3	1 146	1 163	1,5	1 142	1 170	2,4
Heptanone-4	1 127	1 119	0,7	1 127	1 127	0	1 120	1 136	1,4	1 116	1 144	2,4
Octanone-2	1 265			1 268	1 279	0,9	1 264	1 284	1,6	1 264	1 294	2,3
Octanone-3	1 238	1 237	0,1	1 237	1 245	0,6	1 232	1 253	1,7	1 228	1 261	2,6

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 10

SOLVANT : CARBOWAX 4000

Colonne : C 10

k à 80° : 0,00289
à 100° : 0,00262
à 120° : 0,00236
à 140° : 0,00215

Indices de rétention calculés et expérimentaux.

	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
a) Hydrocarbures aromatiques												
Benzène	978	967	1,1	981	974	0,7	983	981	0,2	973	987	1,4
Toluène	1 062	1 064	0,2	1 071	1 071	0	1 083	1 078	0,5	1 083	1 085	0,2
Éthyl benzène	1 149	1 147	0,2	1 155	1 154	0,1	1 164	1 162	0,2	1 160	1 169	0,8
p-xylène	1 154	1 156	0,2	1 162	1 163	0,1	1 171	1 170	0,1	1 170	1 178	0,7
m-xylène	1 164	1 161	0,3	1 172	1 168	0,3	1 181	1 176	0,4	1 179	1 182	0,3
o-xylène	1 199	1 201	0,1	1 210	1 210	0	1 224	1 218	0,5	1 226	1 227	0,1
Propyl benzène	1 230	1 222	0,7	1 238	1 230	0,6	1 249	1 239	0,8	1 249	1 247	0,2
Isopropyl benzène	1 194	1 191	0,3	1 206	1 198	0,7	1 219	1 205	1,2	1 221	1 213	0,7
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 245	1 255	0,8	1 258	1 263	0,4	1 276	1 271	0,4	1 281	1 279	0,2
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 293	1 291	0,2	1 304	1 300	0,3	1 318	1 310	0,6	1 321	1 319	0,2
Butyl benzène	1 319	1 321	0,2	1 328	1 328	0	1 342	1 335	0,5	1 346	1 343	0,2
Isobutyl benzène	1 259	1 251	0,6	1 266	1 259	0,6	1 278	1 268	0,8	1 280	1 276	0,3
p-cymène	1 284	1 275	0,7	1 292	1 284	0,6	1 304	1 294	0,8	1 307	1 303	0,3
b) Cétones												
Acétone	868	842	3,1	868	845	2,7	881	848	3,9	870	851	2,2
Butanone	960	929	3,3	958	932	2,8	968	934	3,6	956	937	2,0
Pentanone-2	1 034			1 032			1 042			1 032		
Pentanone-3	1 025	1 003	2,2	1 024	1 007	1,7	1 029	1 011	1,1	1 017	1 016	0,1
Hexanone-2	1 128	1 102	2,4	1 124	1 108	1,4	1 131	1 114	1,5	1 120	1 119	0,1
Hexanone-3	1 106			1 104			1 110			1 098		
Heptanone-2	1 225	1 206	1,6	1 221	1 210	0,9	1 227	1 214	1,1	1 216	1 218	0,2
Heptanone-3	1 195	1 177	1,5	1 190	1 180	0,8	1 195	1 184	0,9	1 183	1 187	0,3
Heptanone-4	1 170	1 144	2,3	1 165	1 149	1,4	1 168	1 154	1,2	1 156	1 159	0,3
Octanone-2	1 311	1 306	0,4	1 308	1 309	0,1	1 314	1 311	0,2	1 307	1 313	0,5
Octanone-3	1 282	1 268	1,1	1 276	1 272	0,3	1 280	1 277	0,2	1 269	1 281	0,9

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 10-1

Indices de rétention calculés et expérimentaux.

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI
c) Alcools												
Méthanol	921	914	7	895	904	9	893	897	4	864	886	22
Éthanol	959	951	8	941	941	0	939	931	8	907	921	14
Propanol-1	1 070	1 056	14	1 041	1 046	5	1 047	1 036	11	1 019	1 026	7
Propanol-2	955	940	5	934	932	2	934	920	14	890	910	20
Butanol-1	1 163	1 160	3	1 165	1 152	13	1 156	1 143	13	1 132	1 135	3
Méthyl-2 propanol-1	1 118	1 101	17	1 099	1 094	5	1 097	1 087	10	1 082	1 080	2
Butanol-2	1 055	1 036	19	1 037	1 041	4	1 039	1 022	17	1 027	1 015	12
Méthyl-2 propanol-2	942	914	28	919	902	17	913	891	22	893	879	14
Pentanol-1	1 273	1 265	8	1 264	1 257	7	1 253	1 250	3	1 238	1 242	4
Méthyl-2 butanol-1	1 229			1 219			1 218			1 206		
Méthyl-3 butanol-3	1 224	1 220	4	1 221	1 214	7	1 225	1 208	17	1 197	1 202	5
Pentanol-2	1 146			1 131			1 130			1 118		
Méthyl-2 butanol-2	1 041	1 029	12	1 035	1 021	14	1 030	1 012	18	1 007	1 004	3
Pentanol-3	1 137			1 120			1 119			1 109		
Hexanol-1				1 356	1 338	18	1 361	1 347	14	1 351	1 342	9
Méthyl-2 pentanol-1	1 319	1 297	22	1 305	1 293	12	1 310	1 288	22	1 299	1 284	15
Hexanol-2	1 243	1 240	3	1 228	1 229	1	1 236	1 219	17	1 219	1 207	12
Méthyl-2 pentanol-2	1 128	1 097	31	1 121	1 094	27	1 120	1 090	30	1 103	1 087	16
Hexanol-3	1 219	1 193	26	1 213	1 189	24	1 206	1 184	22	1 208	1 180	28
Méthyl-3 pentanol-3	1 156	1 119	37	1 138	1 115	23	1 144	1 112	32	1 122	1 108	14
Méthyl-2 hexanol-2	1 226	1 204	22	1 219	1 196	23	1 219	1 188	31	1 193	1 180	13
Heptanol-3				1 324	1 286	38	1 319	1 284	35	1 307	1 280	27
Éthyl-3 pentanol-3	1 253			1 238	1 212	26	1 237	1 208	29	1 224	1 205	19
Heptanol-4				1 284	1 290	6	1 301	1 281	20	1 282	1 272	10

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 11

SOLVANT : REOPLEX 400

Colonne : C 18

k à 80° : 0,00292
à 100° : 0,00263
à 120° : 0,00237
à 140° : 0,00214

	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
a) Hydrocarbures aromatiques												
Benzène	963	957	0,6	976	969	0,7	982	981	0,1	980	993	1,3
Toluène	1 049	1 054	0,5	1 066	1 068	0,2	1 081	1 083	0,2	1 090	1 099	0,8
Éthyl benzène	1 135	1 132	0,3	1 151	1 148	0,3	1 162	1 164	0,2	1 167	1 180	1,1
p-xylène	1 141	1 142	0,1	1 157	1 158	0,1	1 169	1 176	0,6	1 176	1 193	1,4
m-xylène	1 150	1 151	0,1	1 167	1 168	0,1	1 178	1 184	0,5	1 186	1 200	1,2
o-xylène	1 185	1 190	0,4	1 205	1 208	0,2	1 221	1 227	0,5	1 232	1 244	1,0
Propyl benzène	1 217	1 205	1,0	1 233	1 222	0,9	1 246	1 239	0,6	1 255	1 255	0
Isopropyl benzène	1 181	1 176	0,4	1 202	1 193	0,8	1 217	1 209	0,7	1 227	1 226	0,1
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 232	1 250	1,4	1 254	1 265	0,9	1 273	1 280	0,5	1 287	1 295	0,6
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 278	1 278	0	1 298	1 297	0,1	1 315	1 316	0,1	1 327	1 334	0,5
Butyl benzène	1 306	1 299	0,5	1 324	1 316	0,6	1 339	1 333	0,5	1 351	1 350	0,1
Isobutyl benzène	1 247	1 234	1,0	1 262	1 253	0,7	1 275	1 272	0,2	1 285	1 295	0,8
p-cymène	1 272	1 266	0,5	1 288	1 284	0,3	1 301	1 292	0,7	1 312	1 318	0,5
b) Cétones												
Acétone	850	850	0	861	862	0,1	874	873	0,1	878	885	0,8
Butanone	942	932	1,1	951	944	0,7	961	955	0,6	964	967	0,3
Pentanone-2	1 018	1 009	0,9	1 026	1 019	0,7	1 036	1 029	0,7	1 039	1 040	0,1
Pentanone-3	1 010	1 004	0,6	1 018	1 015	0,3	1 023	1 025	0,2	1 024	1 036	1,2
Hexanone-2	1 113	1 106	0,6	1 118	1 118	0	1 125	1 128	0,3	1 127	1 140	1,1
Heptanone-2	1 210	1 202	0,7	1 215	1 214	0,1	1 221	1 226	0,4	1 223	1 238	1,2
Hexanone-3	1 092	1 076	1,5	1 098	1 087	1,0	1 104	1 099	0,5	1 105	1 110	0,5
Heptanone-3	1 181	1 169	1,0	1 185	1 182	0,3	1 189	1 195	0,5	1 190	1 208	1,5
Heptanone-4	1 157	1 146	1,0	1 160	1 158	0,2	1 162	1 170	0,7	1 162	1 182	1,7
Octanone-2	1 297	1 296	0,1	1 303	1 308	0,4	1 309	1 319	0,8	1 313	1 331	1,4
Octanone-3	1 268	1 266	0,2	1 271	1 278	0,5	1 275	1 289	1,1	1 275	1 300	1,9

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 11-1

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI
c) Alcools												
Propanol-1	1 053	1 029	23	1 035	1 032	3	1 040	1 034	6	1 027	1 036	9
Propanol-2	939	927	12	928	925	3	927	922	5	897	920	23
Butanol-1	1 146	1 136	10	1 158	1 136	22	1 149	1 140	9	1 140	1 143	3
Méthyl-2 propanol-1	1 101	1 077	24	1 093	1 079	14	1 090	1 081	9	1 089	1 083	6
Butanol-2	1 038	1 023	15	1 031	1 025	6	1 033	1 027	6	1 034	1 030	4
Méthyl-2 propanol-2	926	910	16	914	909	5	907	908	1	900	907	7
Pentanol-1	1 255	1 235	20	1 257	1 239	18	1 246	1 243	3	1 246	1 247	1
Méthyl-2 butanol-1	1 211	1 193	18	1 213	1 195	18	1 211	1 198	13	1 214	1 201	13
Méthyl-3 butanol-1	1 207	1 192	15	1 214	1 196	18	1 218	1 201	17	1 200	1 206	6
Pentanol-2	1 130	1 115	15	1 125	1 117	8	1 123	1 119	4	1 125	1 121	4
Méthyl-2 butanol-2	1 025	1 026	1	1 029	1 025	4	1 024	1 024	0	1 014	1 023	9
Pentanol-3	1 121	1 104	17	1 114	1 107	7	1 112	1 110	2	1 117	1 113	4
Hexanol-1				1 356	1 338	18	1 354	1 341	13	1 359	1 345	14
Méthyl-2 pentanol-1	1 301	1 280	21	1 298	1 283	15	1 302	1 286	16	1 307	1 290	17
Hexanol-2	1 227	1 214	13	1 222	1 216	6	1 230	1 218	12	1 227	1 220	7
Méthyl-2 pentanol-2	1 113	1 109	4	1 115	1 110	5	1 113	1 111	2	1 110	1 112	2
Hexanol-3	1 202	1 198	4	1 207	1 198	9	1 199	1 198	1	1 216	1 198	18
Méthyl-3 pentanol-3	1 140	1 125	15	1 132	1 128	4	1 138	1 130	8	1 129	1 133	4
Méthyl-2 hexanol-2	1 210	1 205	5	1 213	1 205	8	1 212	1 205	7	1 200	1 205	5
Heptanol-3		1 290		1 317	1 290	27	1 312	1 290	22	1 315	1 290	25
Éthyl-3 pentanol-3	1 237	1 216	21	1 232	1 220	12	1 230	1 224	6	1 231	1 228	3
Heptanol-4		1 275		1 279	1 280	1	1 294	1 285	11	1 289	1 290	1

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 12

SOLVANT : POLYETHYLENE GLYCOL

Colonne : C 17

k à 80° : 0,00345

à 100° : 0,00312

à 120° : 0,00283

à 140° : 0,00255

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
a) Hydrocarbures aromatiques												
Benzène	748	762	1,8	754	767	1,7	751	773	2,8	752	778	3,3
Toluène	848	860	1,4	858	866	0,9	863	872	1,0	873	879	0,7
Éthyl benzène	937	946	0,9	945	952	0,7	947	959	1,3	953	966	1,3
p-xylène	948	955	1,4	957	961	0,4	959	968	0,9	967	975	0,8
m-xylène	951	963	1,2	960	968	0,8	963	973	1,0	971	979	0,8
o-xylène	977	986	0,9	989	993	0,4	995	1 000	0,5	1 007	1 077	0
Propyl benzène	1 026	1 027	0,1	1 035	1 035	0	1 039	1 042	0,3	1 048	1 050	0,2
Isopropyl benzène	995	998	0,3	1 008	1 006	0,2	1 014	1 013	0,1	1 025	1 021	0,4
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 043	1 058	1,4	1 057	1 065	0,8	1 066	1 072	0,6	1 080	1 080	0
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 070			1 082	1 087	0,5	1 088	1 095	0,6	1 101	1 103	0,2
Butyl benzène	1 121			1 131	1 134	0,3	1 138	1 140	0,2	1 150	1 146	0,3
Isobutyl benzène	1 074			1 082	1 079	0,3	1 087	1 087	0	1 098	1 095	0,3
p-cymène	1 097			1 106	1 098	0,7	1 111	1 105	0,5	1 122	1 112	0,9
b) Cétones												
Acétone	575	604	4,8	578	598	3,3	579	596	2,9	586	594	1,3
Butanone	681	698	2,4	683	698	2,1	681	698	2,4	687	698	1,6
Pentanone-2	777	787	1,3	779	787	1,0	778	787	1,1	784	787	0,4
Pentanone-3	781	794	1,9	783	794	1,4	778	794	2,0	782	794	1,5
Hexanone-2	883	885	0,3	888	887	0,1	883	889	0,7	889	891	0,2
Hexanone-3	873	869	0,5	874	872	0,2	871	875	0,5	874	878	0,5
Heptanone-2	989	981	0,8	988	984	0,4	985	987	0,2	989	990	0,1
Heptanone-3	980	967	1,3	978	970	0,8	975	972	0,3	977	975	0,2
Heptanone-4	961	946	1,6	959	950	0,9	954	954	0	956	958	0,2
Octanone-2				1 092	1 081	1,0	1 089	1 082	0,6	1 095	1 083	1,1
Octanone-3				1 065	1 065	0	1 061	1 067	0,6	1 064	1 069	0,5

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 12-1

Température	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI
c) Alcools												
Méthanol	637	628	9	619	613	6	607	600	7	598	586	12
Éthanol	686	680	6	675	666	9	663	653	10	651	639	12
Propanol-1	791	782	9	770	772	2	765	762	3	757	753	4
Propanol-2	699	693	6	685	678	7	676	664	12	653	648	5
Butanol-1	885	888	3	890	879	11	873	871	2	868	862	6
Méthyl-2 butanol-1	844	844	0	832	835	3	820	825	5	823	815	8
Butanol-2	791	792	1	780	782	2	772	772	0	776	762	14
Méthyl-2 propanol-2	692	685	7	676	674	2	662	662	0	659	650	9
Pentanol-1	988	990	2	984	982	2	966	975	9	969	967	2
Méthyl-2 butanol-1	940	956	16	936	948	8	925	940	15	930	932	2
Méthyl-3 butanol-1	954	962	8	955	952	3	948	941	7	940	932	8
Pentanol-2	892	890	2	883	880	3	872	869	3	876	859	17
Méthyl-2 butanol-2	797	799	2	795	789	6	783	779	4	777	770	7
Pentanol-3	878	876	2	867	870	3	857	864	7	863	858	5
Hexanol-1				1 080	1 076	4	1 069	1 072	3	1 076	1 068	8
Méthyl-2 pentanol-1	1 041	1 048	7	1 033	1 040	7	1 027	1 032	5	1 034	1 024	10
Hexanol-2	982	986	4	972	978	6	970	971	1	970	964	6
Méthyl-2 pentanol-2	882	884	2	879	878	1	869	872	3	868	866	2
Hexanol-3	958	970	12	956	963	7	941	956	15	957	949	8
Méthyl-3 pentanol-3	900	907	7	895	895	0	891	890	1	887	886	1
Méthyl-2 hexanol-2	978	984	6	976	979	3	966	965	1	958	952	6
Heptanol-3				1 055	1 056	1	1 042	1 051	9	1 047	1 046	1
Éthyl-3 pentanol-3	995	996	1	985	992	7	975	987	12	979	983	4
Heptanol-4				1 040	1 044	4	1 045	1 042	3	1 044	1 040	4

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 13

SOLVANT : β,β' OXIDIPROPIONITRILE

Colonne : C 8

k à 80° : 0,00254

à 100° : 0,00221

Indices de rétention calculés et expérimentaux.

	80°			100°			120°			140°		
	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%	I_{cal}	I_{exp}	%
a) Hydrocarbures aromatiques												
Benzène	1 173	1 153	1,7	1 245	1 187	4,9						
Toluène	1 244	1 240	0,3	1 318	1 280	3,0						
Éthyl benzène	1 329	1 328	0,1	1 400	1 360	2,9						
p-xylène	1 330			1 400	1 366	2,5						
m-xylène	1 345			1 417	1 366	3,6						
o-xylène	1 388			1 466	1 440	1,8						
Propyl benzène	1 404	1 400	0,3	1 473	1 427	3,2						
Isopropyl benzène	1 362			1 435	1 386	3,5						
Triméthyl-1,3,5 benzène	1 417			1 492	1 459	2,3						
Triméthyl-1,2,4 benzène	1 482			1 561	1 512	3,2						
Butyl benzène	1 487			1 556								
Isobutyl benzène	1 416			1 479	1 426	3,7						
p-cymène	1 443			1 508								
b) Cétones												
Acétone	1 117	1 146	2,5	1 203	1 195	0,7						
Butanone	1 197	1 210	1,1	1 277	1 259	1,4						
Pentanone-2	1 253	1 277	1,9	1 326	1 319	0,5						
Pentanone-3	1 233	1 250	1,4	1 303	1 317	1,1						
Hexanone-2	1 331	1 372	3,0	1 398	1 400	0,2						
Hexanone-3	1 304	1 303	0,1	1 370	1 354	1,2						
Heptanone-2	1 425	1 417	0,6	1 490	1 468	1,5						
Heptanone-3	1 377	1 386	0,6	1 435	1 435	0						
Heptanone-4	1 348	1 354	0,4	1 404	1 399	0,4						
Octanone-2	1 497			1 358								
Octanone-3	1 464			1 520								

ANNEXE N° 6 - TABLEAU N° 13-1

c) Alcools

Température	80°			100°		
	I_{cal}	I_{exp}	δI	I_{cal}	I_{exp}	δI
Méthanol	1 163	1 168	5	1 215	1 206	9
Éthanol	1 190	1 193	3	1 249	1 234	15
Propanol-1	1 307	1 282	25	1 355	1 324	31
Propanol-2	1 172	1 174	2	1 222	1 213	9
Butanol-1	1 399	1 372	27	1 483	1 410	73
Méthyl-2 propanol-1	1 350	1 310	40	1 409	1 351	58
Butanol-2	1 278	1 255	23	1 335	1 292	43
Méthyl-2 propanol-2	1 154	1 146	8	1 201	1 177	24

ANNEXE N° 7

CALCUL DES INDICES DE RETENTION PAR LA SECONDE METHODE

On trouvera dans les tableaux ci-dessous les valeurs des indices de rétention calculés et expérimentaux pour les solutés suivants :

- Cyclohexane : Colonne n° 1
- Toluène : Colonne n° 2
- o-Xylène : Colonne n° 3
- Chlorure de méthylène : Colonne n° 4
- Chloroforme : Colonne n° 5
- Tétrachlorure de carbone : Colonne n° 6
- Butanone : Colonne n° 7
- Pentanone-3 : Colonne n° 8
- Acétate de Propyle : Colonne n° 9
- Acétate d'hexyle : Colonne n° 10
- Formiate de Propyle : Colonne n° 11
- Formiate de Pentyle : Colonne n° 12
- Propionate de méthyle : Colonne n° 13
- Propionate de Butyle : Colonne n° 14
- Ether Propylique : Colonne n° 15
- Ether Amylique : Colonne n° 16
- Propanol-1 : Colonne n° 17
- Pentanol-1 : Colonne n° 18

Les indices de rétention ont été calculés par la relation

$$I = I^{\circ} - \frac{\alpha^{*} P^{*} + B}{k}$$

La valeur de k est connue par :

$$k = \frac{1}{100} \log \frac{(V_R^{\circ})'_{Z+2}}{(V_R^{\circ})'_{Z}}$$

où $(V_R^{\circ})'_{Z+2}$ et $(V_R^{\circ})'_{Z}$ sont les volumes de rétention de deux alcanes normaux dont les pics chromatographiques encadrent celui du soluté considéré. En pratique k est souvent indépendant du choix de Z et Z+2. Aussi peut-on généralement utiliser les valeurs de k de l'annexe n° 5, calculées à partir de l'octane et de l'hexane.

Ces tableaux ne représentent qu'une petite partie des comparaisons auxquelles nous avons procédé. Un travail similaire a été effectué pour chacun des 72 solutés que nous avons étudiés. Ils permettent toutefois de porter un jugement sur la méthode de calcul et d'en apprécier l'efficacité en fonction de la nature du soluté.

		1		2		3		4		5		6	
		CYCLOHEXANE		TOLUENE		O XYLENE		CHL DE METHYLENE		CHLOROFORME		TETRACHLORURE	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	E P	CALC
1-1	SQUALANE			761	765	883	891					658	656
1-3	SQUALANE	673	674	773	771	903	899	510	517	604	610		
2	DC 200			769	778			507	517	602	614	669	662
3	SE 31	674	676	773	777	899	902	525	516	611	613	670	670
4	VERSILUDE	675	676	778	780	908	906	526	522	615	618	679	673
5	SE 30 NPGA	670	678	776	786	906	912	530	530	625	626	670	677
6-1	SE 30			770	775	897	900						
6-2	SE 30	677	679	784	788	912	914	540	533	629	629	680	679
7-1	SE 52			786	793	915	919						
7-2	SE 52	680	677	790	791	918	917	546	537	633	632	684	681
9-3	APIEZON L	691	677	796	792	926	920	526	542	624	635	687	680
9-1	APIEZON L	692	678	796	795	926	921						
12	CITROFLEX	684	703	884	893	1017	1023	687	680			741	752
13	DOCOSANOL	679	682	801	802	932	928	557	556	653	646	653	683
14	DC 550	699	692	839	841	970	970	603	610	688	699	722	719
15	DEHS	684	688	829	832	955	960	610	600	716	688	706	711
16	TRIPELARGONATE	684	693	840	841	974	969	615	612	718	700	710	718
17	DIOA	684	688	829	832	956	961	615	601	716	709	706	709
18	HALLCOMID M 18	683	689	834	837	965	966	640	626	769	695	711	714
19	DEHA	680	688	829	836	958	954	623	605	719	693	708	713
20	DOS	685	688	827	832	991	993	610	600	716	688	706	711
21	DC FS 1265	701	712	910	884	1063	1014	641	656	703	746	733	751
22-1	DIDP	691	691	848	846	984	978	624	618	720	706	718	721
22-2	DIDP			841	840	972	969						
23	CARTOWAX	700	695	842	856	976	985	626	632	730	719	726	729
24	FLEXOL 8N8	693	695	855	857	987	987	656	633	767	720	727	729
26-1	HALLCOMID M 18 OL	691	693	850	856	984	985	661	731	783	717	727	727
26-2	DOP	693	696	860	859	991	993	636	637	730	728		
27-1	DOP	693	694	850	850	981	978					724	734
27-2	UCON LB 1715	694	703	877	878	1011	1009	676	665	779	752	745	750
28	UCON LB 1715			873	876	1002	1006						

		1		2		3		4		5		6	
		CYCLOHEXANE		TOLUENE		O - XYLENE		CHLOR. DE METHYLENE		CHLOROFORME		TETRACHLORURE	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
28	POLYPROPYLENE GLYCOL			877	880	1004	1010						
29	PLURONIC L 81	705	707	888	893	1013	1023	690	689	804	773	758	762
30	D T C P	695	700	894	890	1037	1025	631	682	730	765	747	754
31	PLURONIC L42	711	712	915	916	1051	1052	730	715	829	804	772	776
32	PLURONIC L72	711	711	918	915	1052	1051	727	712	825	802	772	774
33	S A I B	705	719	929	887	1069	1063	734	737	831	820	783	790
34	ETHER 5R	729	715	928	921	1075	1056	671	729	765	811	789	784
35	ZONYL.	701	732	981	975	1154	1087	698	796	773	869	799	821
36	ETHER 6R	735	717	935	928	1078	1064	679	738	776	819	795	788
37	UCON 50 HB 5100			938	938	1069	1070						
38	TERGITOL	717	722	945	943	1085	1078	763	760	858	840	799	802
39	PLURONIC L44	720	721	946	942	1082	1080	768	756	867	840	797	799
40	POLYTERGENT	716	712	914	921	1042	1058	746	722	842	811	777	778
41	T C P	712	713	933	925	1072	1062	715	732	814	819	787	784
42	ORONITE	711	723	937	951	1078	1084	749	766	848	846	791	805
43	PLURONIC L63	729	720	935	938	1080	1077	754	743	853	835	795	798
44-1	UCON 50 HB 2000			966	965	1104	1093					805	809
44-2	UCON 50 HB 2000	717	725	953	946	1092	1082	770	759	874	844	810	805
45	PLURONIC P65	713	724	950	952	1095	1092	780	755	874	853	802	809
46	PLURONIC P84	723	720	931	938	1065	1076			864	835	794	797
47	ETHOFAT	698	718	938	937	1075	1074	761	753	860	833	788	792
48	PLURONIC P46	725	728	969	964	1111	1106	803	795	900	873	819	821
49	PLURONIC L61	745	716	938	938	1088	1077	743	742	845	834	800	789
50	N P G A TERM	738	727	918	915	1109	1106	772	788	874	872	810	821
51	PLURONIC P85	724	721	938	942	1095	1092			872	843	800	803
52	N P G A	738	734	969	964	1137	1120	802	815	898	893	821	834
53	B E E P	712	726	960	966	1107	1121	758	785	849	871	803	820
54	XF	753	763	1072	1052	1187	1226	887	917	971	994	850	900
55	SORBITOL			921	956	1046	1100	841	784	884	860		
56	TRITON	735	741	1006	1004	1154	1143	849	845	941	921	849	849
57	D E G S	742	735	1012	1002	1161	1148	808	837	904	913	840	845

		1		2		3		4		5		6	
		CYCLOHEXANE		TOLUENE		O XYLENE		CHLOR. DE METHYLENE		CHLOROFORME		TETRACHLORURE	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
8	N P G S	739	742	1026	1017	1173	1152	842	859	931	935	840	860
9	QUADROL	766	741	1023	997	1175	1150	833	844	951	920	951	851
0	PLURONIC F77	737	732	984	983	1136	1124	822	819	896	920	831	835
1	IGEPAL	720	739	1004	1015	1146	1124	845	855	938	929	847	854
2	PLURONIC F88	745	740	1001	1007	1138	1142			946	922	849	851
3	PLURONIC F68	743	739	998	1000	1136	1140			947	918	847	848
4	E G S	728	736	987	1010	1133	1153	776	839	866	932	813	855
5	S O A	763	770	1096	1082	1251	1223	921	954	1013	1028	783	790
7	KRONIFLEX	742	743	1037	1036	1175	1172	880	883	1001	967	871	869
8-1	CARBOWAX 20 000	756	756	1061	1059	1213	1217					895	891
8-2	CARBOWAX 20 000			1066	1060	1206	1197						
9	HYPROSE	768	765	1092	1073	1243	1213	913	943	1025	1016	914	910
0	E G A	769	776	1137	1109	1289	1247	939	996	1018	1065	916	337
1	CARBOWAX 1540	741	755	1070	1065	1214	1210	924	925	1018	1007	896	895
2	CARBOWAX 1500			1052	1050	1188	1186						
3-1	CARBOWAX 4000	751	749	1070	1064	1213	1217	915	922	1011	1005	893	893
3-2	CARBOWAX 4000			1078	1070	1218	1207						
5	CARBOWAX 6000	759	751	1076	1064	1212	1223	916	921	1010	1005	886	892
6	D E G A	789	772	1142	1128	1293	1282	950	1012	1045	1092	940	944
7	CARBOWAX 1000	753	755	1075	1075	1219	1221	932	934	1020	1020	901	899
8	CARBOWAX 400	737	747	1097	1090	1246	1236	946	957	1045	1040	914	913
9	CARBOWAX 300	753	768	1099	1092	1246	1230	953	965	1051	1042	918	919
0	REOPLEX			1083	1070	1227	1207						
	CARBOWA 600	759	751	1075	1079	1227	1224	924	935	1025	1025	896	900
2	DIGLYCEROL	825	775	1113	1129	1217	1269	1061	1031	1104	1094	958	948
3	T E G S	783	777	1200	1203	1353	1355	1017	1146	1137	1194	999	956
4	D E G S	869	818	1321	1263	1470	1410	1143	1218	1229	1274	1085	1062
5	O D P N			1280	1264	1440	1411						
6-1	T D P N 40%			1361	1333								
6-2	T D P N 30%			1311	1285								
6-3	T D P N 20%			1211	1201								

		7		8		9		10		11		12	
		BUTANONE		PENTANONE		ACETATE DE PROPYLE		ACETATE D'HEXYLE		FORMIATE DE PROPYLE		FORMIATE DE PENTYLE	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CAL	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
1 - 1	SQUALANE	536	558	645	674								
1 - 3	SQUALANE	551	570	651	693			957	987			825	775
2	D C 200			682	693								
3	S E 31	577	559	680	676	689	676	995	983	601	602	813	816
4	VERSILUDE	580	567	685	682	693	682	1 000	988	607	609	820	821
5	S E 30 NPGA	590	573	692	689	698	688	1 005	994	617	615	820	827
6 - 1	S E 30	578	558	680	678								
6 - 2	S E 30	590	575	693	691	703	689	1 006	996	614	616	827	829
7 - 1	S E 52	603	584	704	702								
7 - 2	S E 52	597	580	701	694	710	693	1 015	999	620	620	832	832
9 - 1	APIEZON L	552	595	658	702	653	702	957	1 005	572	629	784	836
12	CITROFLEX	737	719	829	841	825	810	1 128	1 113	753	741	962	952
13	DOCOSANOL	646	601	737	736	733	720	1 035	1 018	635	645	844	856
14	D C 550	663	654	760	760	762	750	1 067	1 056	674	680	882	889
15	D E H S	645	651	742	750	732	746	1 030	1 049	660	676	870	881
16	TRIPELARGONATE	656	660	751	759	744	754	1 053	1 057	671	684	877	890
17	D I O A	653	652	748	751	743	747	1 039	1 050	670	677	877	882
18	HALLCOMID M18	667	658	762	756	737	751	1 045	1 055	670	681	878	887
19	D E H A	657	656	750	754	744	750	1 043	1 053	674	680	880	885
20	D O S	645	651	741	750	733	746	1 029	1 049	660	676	872	881
21	DC FS 1265	895	671	972	795	919	780	1 264	1 094	841	713	1 069	931
22 - 1	D I D P	681	670	773	766	757	760	1 067	1 065	684	691	892	899
22 - 2	D I D P	681	660	773	764								
23	CARTOWAX	689	681	777	777	765	770	1 067	1 075	685	701	888	907
24	FLEXOL	693	682	791	778	773	771	1 085	1 076	705	702	915	909
25	HALLCOMID M18 OL	692	684	782	778	759	771	1 062	1 077	670	681	900	908
26 - 1	D O P	692	671										
26 - 2	D O P	691	688	782	781	765	775	1075	1 080	693	706	903	912
27 - 1	UCON LB 1715	704	705	798	802								
27 - 2	UCON LB [illegible]	698	704	790	805	801	792	1109	1096	726	724	931	930
28	POLYPROPYLENE GLYCOL	708	710	801	810								

		7		8		9		10		11		12	
		BUTANONE		PENTANONE		ACETATE DE PROPYLE		ACETATE D'HEXYLE		FORMIATE DE PROPYLE		FORMIATE DE PENTYLE	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
29	PLURONIC L 81	725	730	814	822	813	810	1 104	1 115	745	744	943	948
30	D T C P	691	733	780	820	769	810	1 079	1115	700	743	909	947
31	PLURONIC L 42	754	755	839	849	838	834	1 145	1140	766	766	975	973
32	PLURONIC L 72	748	754	833	848	832	833	1 144	1139	762	764	971	971
33	S A I B	802	769	884	861	881	844	1 196	1150	814	780	1 018	988
34	ETHER 5R	758	769	853	856	842	841	1 154	1145	763	777	968	979
35	ZONYL	980	806	1056	905	1043	883	1369	1192	947	814	1109	1028
36	ETHER 6R	764	777	861	865	846	849	1156	1153	767	784	974	987
37	UCON 50HB 5100	772	786	859	880								
38	TERGITOL	795	793	879	881	866	862	1174	1167	802	799	1003	1005
39	PLURONIC L44	782	791	868	880	862	862	1169	1168	796	796	1000	1002
40	POLYTERGENT	769	768	850	858	843	843	1133	1148	778	774	977	979
41	T C P	787	775	880	865	852	849	1164	1155	776	780	987	986
42	ORONITE	784	802	869	886	858	868	1165	1179	789	805	993	1007
43	PLURONIC L63	770	784	858	877	857	860	1170	1167	788	789	1000	998
44-1	UCON 50HB 2000												
44-2	UCON 50HB 2000	778	793	872	884	370	864	1176	1170	801	802	1018	1008
45	PLURONIC P65	785	799	872	893	860	868	1179	1185	802	811	1010	1019
46	PLURONIC P 84	776	791	858	877	854	860	1146	1166	793	796	987	998
47	ETHOFAT	780	785	863	877	855	858	1154	1164	789	790	999	997
48	PLURONIC P46	811	826	893	910	886	888	1192	1195	822	824	1031	1034
49	PLURONIC L 61	772	785	863	877	862	860	1183	1167	790	789	1005	998
50	N P G A TER	822	826	907	909	885	888	1198	1195	822	826	1028	1034
51	PLURONIC P85	785	799	867	885	863	867	1148	1174	802	811	1003	1011
52	N P G A	846	841	931	925	908	901	1222	1210	839	840	1055	1049
53	B E E P	832	829	920	917	897	889	1214	1197	828	828	1043	1035
54	F 1150	1015	905	1098	995	1024	960	1342	1269	964	909	1183	1115
55	SORBITOL			931	904	888	885	1138	1193	857	800	991	1020
56	TRITON	854	869	934	950	922	923	1231	1233	866	864	1067	1069
57	D E G S	842	864	931	955	916	919	1233	1231	853	860	1066	1087
58	N P G S	769	768	978	961	956	933	1265	1244	898	874	1105	1082

		7		8		9		10		11		12	
		BUTANONE		PENTANONE		ACETATE DE PROPYLE		ACETATE D'HEXYLE		FORMIATE DE PROPYLE		FORMIATE DE PENTYLE	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
59	QUADROL	946	865	1029	943	989	922	1312	1236	989	856		
60	PLURONIC F77	823	848	905	929	898	906	1212	1218	839	845	1051	1053
61	IGEPAL	853	883	932	960	922	928	1222	1246	863	874	1068	1082
62	PLURONIC F88	846	873	927	952	916	926	1207	1232	862	867	1061	1072
63	PLURONIC F68	846	870	926	949	915	924	1204	1235	860	864	1058	1070
64	E G S	820	888	903	963	893	937	1220	1251	829	878	1036	1084
65	S O A	1001	959	1077	1038	1071	1000	1384	1310	1012	946	1220	1155
67	KRONIFLEX	900	911	979	983	948	955	1262	1264	895	897	1110	1105
68	CARBOWAX 20 000	904	935	982	1008	967	977	1281	1291				
68	CARBOWAX 20 000	911	941	992	1023								
69	HYPROSE	1032	946	1104	1026	1072	990	1379	1300	994	935	1144	1216
70	E G A	1001	999	1072	1072	1059	1032	1392	1337	997	978	987	986
71	CARBOWAX 1 540	923	943	998	1016	983	983	1285	1300	929	928	1137	1136
72	CARBOWAX 1 500	915	931	993	1011								
73-1	CARBOWAX 4 000	910	941	987	1013	973	981	1282	1300	918	925	1131	1135
73-2	CARBOWAX 4 000	934	955	1011	1034								
75	CARBOWAX 6 000	904	941	982	1013	969	981	1280	1295	916	925	1128	1135
76	D E G A	1003	1032	1078	1118	1056	1056	1371	1363	996	995	1208	1208
77	CARBOWAX 1 000	935	955	1009	1037	992	992	1295	1313	939	936	1143	1147
78	CARBOWAX 400	982	972	1056	1053	1032	1016	1336	1327	971	953	1189	1163
79	CARBOWAX 300	1001	981	1072	1053	1044	1016	1345	1320	987	957	1200	1164
80	REOPLEX 400	955	955	1025	1034								
81	CARBOWAX 600	950	956	1025	1041	1002	1005	1309	1315	944	937	1169	1151
82	DIGLYCEROL	1192	1046	1198	1105	1127	1064	1294	1365	1108	1013	1202	1208
83	T E G S	1094	1135	1168	1198	1131	1138	1449	1457	1080	1091	1284	1297
84	D E G S	1162	1201	1268	1254	1242	1194	1538	1500	1196	1151	1390	1351
85	O D P N	1259	1198	1317	1265								
86-1	T D P N 40 %	1348	1275	1418	1341								
86-2	T D P N 30 %	1295	1209	1362	1283								

		13		14		15		16		17		18	
		PROPIONATE DE METHYLE		PROPIONATE DE BUTYLE		ETHER PROPYLIQUE		ETHER AMYLIQUE		PROPANOL-1		PENTANOL-1	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
1-3	SQUALANE	575	594	872	873	673	673	1059	1056				
3	SE 31	609	580	890	871	677	672	1071	1072	544	519	759	755
4	VERSILUBE	612	588	895	876	680	674	1074	1071	542	531	760	766
5	SE 30 NPGA	618	594	894	882	674	676	1073	1075	566	540	782	775
6-1	SE 30									539	520	756	755
6-2	SE 30	621	595	900	883	687	677	1076	1076	567	540	784	775
7-2	SE 52	626	599	909	886	681	678	1079	1076	562	546	780	780
9-3	APIEZON L	575	608	855	890	656	679	1056	1069	513	570	728	800
12	CITROFLEX	747	726	1001	988	725	718	1126	1100			973	961
13	DOCOSANOL	650	627	930	900	703	684	1092	1067				
14	DC 550	682	662	958	937	698	708	1104	1090	610	639	826	868
15	DEHS	655	658	918	930	692	696	1080	1084	651	640	864	866
16	TRIPELARGONATE	662	667	938	938	692	699	1086	1087	660	650	878	876
17	DIOA	663	659	927	931	694	698	1082	1083	657	641	870	867
18	HALLCOMID M18	659	664	931	935	691	697	1091	1085	746	742	965	940
19	DEEA	667	662	929	933	695	697	1084	1084	667	646	878	872
20	DOS	654	658	910	930	692	696	1078	1083	651	640	862	866
21	DC FS 1265	630	694	1129	976	708	710	1143	1123	703	660	939	897
29	DIDP	679	674	951	948	702	700	1102	1088	663	663	878	888
22	DIUP									666	650	880	876
23	CARTOWAX	684	684	950	954	703	705	1079	1093	710	675	927	901
24	FLEXOL	683	685	969	955	704	705	1108	1094	735	782	954	903
25	HALLCOMID M18OL	685	686	980	967	700	705	1098	1091	767	739	983	965
26	DOP									678	661	892	889
28	DOP	686	690	960	958	707	706	1108	1093	672	686	890	911
27	UCON LB 1715									753	757	969	988
32	UCON LB 1145	722	708	986	975	707	714	1106	1104	759	789	977	990
26	PROPYLENE GLYCOL									776	762	988	993
29	PLURONIC L 81	741	729	985	991	762	735	1097	1108	790	811	997	1011
30	DTDP	693	728	959	990	705	719	1105	1103	659	736	875	984
31	[illegible]	762	751	1023	1017	728	728	1124	1118	828	839	1048	1045

		13		14		15		16		17		18	
		PROPIONATE DE METHYLE		PROPIONATE DE BUTYLE		ETHER PROPYLIQUE		ETHER ETHYLIQUE		PROPANOL-1		PENTANOL-1	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
32	PLURONIC L 72	758	749	1020	1016	727	727	1128	1118	816	838	1034	1046
33	S A I B	799	764	1070	1027	742	734	1142	1125	822	852	1041	1059
34	ETHER 5R	767	762	1037	1022	738	732	1136	1118	703	780	925	1003
35	ZONYL	951	799	1226	1067	787	747	1193	1147	828	816	1053	1048
36	ETHER 6R	773	770	1038	1030	740	734	1137	1120	710	791	928	1014
37	UCON 50HB 5100									855	837	1066	1069
38	TERGITOL	794	784	1051	1043	738	740	1132	1128	860	873	1076	1078
39	PLURONIC L44	788	782	1047	1044	738	739	1136	1129	862	873	1081	1080
40	POLYTERGENT	769	760	1010	1024	737	730	1112	1116	838	848	1048	1055
41	T C P	773	766	1041	1030	744	732	1147	1120	795	790	1017	1019
42	ORONITE	783	791	1039	1048	731	742	1130	1129	849	818	1065	1044
43	PLURONIC L63	782	775	1044	1042	742	735	1144	1127	845	869	1067	1078
44-1	UCON 50HB 2000	788	784	1049	1045	739	738	1138	1130	859	876	1091	1096
44-2	UCON 50HB 2000									877	864	1084	1082
45	PLURONIC P65	793	788	1051	1056	737	740	1137	1132	865	893	1085	1096
46	PLURONIC P84	786	782	1024	1041	736	738	1114	1126	849	869	1057	1077
47	ETHOFAT	779	776	1110	1039	732	736	1123	1125	852	868	1069	1030
48	PLURONIC P46	812	814	1062	1069	745	749	1138	1138	895	904	1112	1113
49	PLURONIC L61	783	775	1057	1042	762	735	1175	1126	840	869	1061	1078
50	N P G A TERM	809	813	1065	1069	752	748	1168	1138	853	847	1076	1074
51	PLURONIC P85	793	788	1030	1048	740	740	1137	1132	859	878	1066	1086
52	N P G A	833	827	1088	1082	756	754	1162	1146	887	863	1108	1090
53	B E E P	818	814	1087	1070	756	747	1164	1137	841	853	1062	1079
54	X F 1150	944	896	1211	1141	785	783	1189	1185	995	1004	1226	1202
55	SORBITOL	866	811	1017	1066	743	738	1120	1129	1171	897	1198	1070
56	TRITON	850	852	1107	1100	752	763	1152	1152	936	945	1156	1153
57	D E G S	655	658	1097	1098			1176	1150	894	893	1119	1118
58	N P G S	833	827	1088	1082	767	765	1169	1159	937	909	1158	1135
59	QUADROL	902	850	1177	1103	792	761	1221	1159				
60	PLURONIC	827	832	1083	1086	759	754	1150	1146	908	925	1138	1136

		13		14		15		16		17		18	
		FORMIATE DE METHYLE		FORMIATE DE PENTYLE		ETHER PROPYLIQUE		ETHER AMYLIQUE		PROPANOL-1		PENTANOL-1	
		EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC	EXP	CALC
61	IGEPAL	849	863	1092	1112	761	764	1150	1150	933	938	1152	1142
62	PLURONIC F 88	851	855	1082	1103	758	764	1138	1152	930	950	1145	1158
63	PLURONIC F 68	850	852	1080	1101	759	763	1134	1150	934	946	1144	1156
64	E G S	817	867	1073	1114	749	762	1178	1153	863	924	1089	1173
65	S O A	992	938	1245	1178	814	794	1215	1191	1041	1043	1263	1253
67	KRONIFLEX	872	887	1133	1133	777	771	1184	1161	1033	993	1258	1202
68-1	CARBOWAX 20 000							1165	1173	1000	1019	1223	1230
68-2	CARBOWAX 20000									1012	990	1225	1223
69	HYPROSE	994	923	1244	1169	830	791	1223	1189	1205	1030	1435	1240
70	E G A	985	968	1227	1203	808	805	1266	1197	1074	1080	1293	1286
71	CARBOWAX 1540	917	917	1152	1161	783	783	1162	1176	1031	1028	1254	1241
72	CARBOWAX 1500											1234	1213
73-1	CARBOWAX 4000	902	915	1151	1160	775	782	1175	1175	1036	1003	1250	1238
73-2	CARBOWAX 4000									1013	1026	1228	1233
75	CARBOWAX 6000	899	915	1150	1160	775	780	1174	1174	1004	1027	1227	1235
76	D E G S	983	987	1221	1226	809	810	1234	1202	1078	1092	1298	1312
77	CARBOWAX 1000	927	937	1160	1171	789	785	1178	1178	1048	1041	1272	1256
78	CARBOWAX 400	961	943	1198	1185	811	795	1196	1186	1122	1059	1346	1273
79	CARBOWA 300	972	947	1207	1187	815	797	1195	1188	1151	1059	1371	1265
80	REOPLEX									1034	1003	1243	1238
81	CARBOWA 600	929	928	1171	1175	793	786	1177	1180	1084	1045	1311	1259
82	OIGLYCEROL	1108	1006	1197	1227	860	814	1152	1195	1397	1114	1469	1325
83	T E G S	1064	1086	1287	1307	824	836	1262	1232	1170	1204	1386	1423
84	D E G S	1179	1148	1387	1356	922	863	1338	1257	1257	1272	1467	1486
85	O D P N									1324	1254	1496	1509
86-1	T D P N 40%									1342	1333	1557	1593
86-2	T D P N 30%									1292	1270	1499	1529

ANNEXE N° 8

RESULTATS DE L'ETUDE DES COLONNES COMPOSITES

TABLEAU N° 1 - Description des colonnes

TABLEAU N° 2 - Valeurs de k, P et P^* à 100°

TABLEAU N° 3 - Valeurs des volumes de rétention relatifs à l'hexane à 100°C

TABLEAU N° 4 - Valeurs du logarithme du coefficient d'activité relatif à l'hexane à 100°C

TABLEAU N° 5 - Valeurs des indices de rétention à 100°

ANNEXE N° 8 - TABLEAU N° 1

Description des colonnes

Solvant	SQUALANE		CARBOWAX 4000	
N° de la colonne	m_f (g)	X_1	m_f (g)	X_2
C 7	11,14	1	0	0
C 38	4,1	0,91	4,2	0,09
C 59	0,925	0,733	3,222	0,267
C 58	0,671	0,619	3,917	0,381
C 60	0,164	0,276	4,071	0,724
C 10	0	0	14,37	1

m_f : poids de solvant en gramme

X : fraction molaire du solvant

ANNEXE N° 8 - TABLEAU N° 2

Valeurs de k, P et P^* à 100°

Colonne	k	P	P^*
C 7	0,00329	36	5,3
C 38	0,00326	39	23,1
C 59	0,00312	53	46,2
C 58	0,00303	62	55,1
C 60	0,00282	83	76,1
C 10	0,00262	103	88,3

ANNEXE N° 8 - TABLEAU N° 3

Logarithmes des volumes de rétention relatifs au n-hexane à 100°

Colonne n°	C 7	C 38	C 59	C 58	C 60	C 10
n-heptane	0,335	0,326	0,312	0,303	0,282	0,271
n-octane	0,663	0,647	0,624	0,611	0,560	0,534
n-nonane	0,986	0,979	0,942	0,918	0,846	0,796
n-décane	1,312	1,294	1,256	1,223	1,125	1,050
Benzène	0,176	0,358	0,571	0,670	0,862	0,986
Toluène	0,533		0,851	0,939	1,117	1,237
Ethyl benzène	0,830	0,950	1,094	1,177	1,335	1,454
Propyl benzène	1,114	1,212	1,326	1,393	1,537	1,651
p-xylène	0,837	0,995	1,137	1,211	1,357	1,487
m-xylène	0,861	0,989	1,150	1,216	1,379	1,498
o-xylène	0,916	1,087	1,234	1,308	1,474	1,606
Ethanol	-0,737	-0,040	0,372	0,511	0,745	0,906
Propanol-1	-0,337	0,250	0,644	0,783	1,015	1,182
Butanol-1	0,024	0,551	0,928	1,057	1,295	1,457
Acétone	-0,576	-0,146	0,150	0,287	0,515	0,655
Butanone	-0,184	0,132	0,401	0,516	0,737	0,878
Pentanone-2	-0,159		0,626	0,546	0,930	
Pentanone-3	-0,181	0,406	0,840	0,739	0,940	1,100

ANNEXE N° 8 - TABLEAU N° 4

Valeurs de Γ à 100°C

Colonne n°	C 7	C 38	C 59	C 58	C 60	C 10
n-heptane	0,030	0,039	0,053	0,062	0,083	0,094
n-octane	0,057	0,073	0,096	0,109	0,160	0,186
n-nonane	0,082	0,089	0,126	0,150	0,222	0,272
n-décane	0,098	0,116	0,154	0,187	0,285	0,360
Benzène	-0,041	-0,223	-0,436	-0,535	-0,727	-0,851
Toluène	-0,008		-0,330	-0,418	-0,596	-0,716
Ethyl benzène	0,026	-0,094	-0,238	-0,321	-0,479	-0,598
Propyl benzène	0,056	-0,042	-0,156	-0,223	-0,367	-0,481
p-xylène	0,048	-0,110	-0,252	-0,326	-0,472	-0,602
m-xylène	0,036	-0,091	-0,252	-0,318	-0,481	-0,600
o-xylène	0,052	-0,119	-0,266	-0,340	-0,506	-0,638
Ethanol	0,656	-0,054	-0,453	-0,592	-0,829	-0,987
Propanol-1	0,677	0,080	-0,304	-0,443	-0,675	-0,842
Butanol-1	0,653	0,117	-0,251	-0,380	-0,619	-0,780
Acétone	0,397	-0,033	-0,329	-0,466	-0,695	-0,834
Butanone	0,305	-0,012	-0,280	-0,395	-0,619	-0,757
Pentanone-3	0,249	-0,002		-0,331	-0,537	-0,670

ANNEXE N° 8 - TABLEAU N° 5

Indices de rétention à 100°

Colonne n°	C 7	C 38	C 59	C 58	C 60	C 10
Benzène	650	708	784	819	907	974
Toluène	756	806	873	907	997	1071
Ethyl benzène	847	892	950	984	1076	1154
p-xylène	854	904	959	991	1084	1163
m-xylène	863	905	963	994	1088	1168
o-xylène	877	930	994	1029	1124	1210
Propyl benzène	938	972	1025	1060	1148	1230
Méthanol		550	684	733	834	904
Ethanol	376	589	717	765	867	941
Propanol-1	496	678	806	854	962	1046
Butanol-1	607	772	896	945	1056	1152
Pentanol-1	710	865	980	1034		1257
Hexanol-1	815	952	1070	1124		1338
Acétone	426	555	648	693	783	845
Butanone	543	636	726	769	862	932
Pentanone-2		718	798	837	932	
Pentanone-3	650	720	800	840	934	1007
Hexanone-2	740	808	883	926	1023	1108
Hexanone-3		797	867	906	999	
Heptanone-2	838	902	973	1012	1113	1210

ANNEXE N° 9

Dans cette annexe on trouvera les courbes représentatives de la fonction :

$$I = \frac{A}{k} + B$$

pour tous les solutés étudiés, dont la liste a été donnée dans l'annexe 4.

Ces droites sont valables pour la température de 120°.

Le mode de reproduction choisi permet,par juxtaposition des figures, de déterminer très rapidement la zone de polarité nécessaire à la séparation envisagée. Nous rappelons qu'il ne peut s'agir que d'une estimation assez grossière. Pour une prévision plus fine des résultats à attendre, on doit utiliser la relation

$$I = I^\circ - \frac{\alpha^* P^* + B}{k}$$

La marche à suivre est exposée d'une manière plus détaillée dans le texte du mémoire page 67 à 70.

Vu et approuvé

PAU, le Juin 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. DESCHAMPS

Vu et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN